

WITHDRAWN

Made in Germany

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDAKTEUR: J. MEISENHEIMER (im Felde).

REDAKTIONSFÜHRUNG i. V.: F. SACHS.

ACHTUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.
(1915)

BERLIN.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11.

1915.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDAKTEUR: J. MEISENHEIMER (im Felde).

REDAKTIONSFÜHRUNG i. V.: F. SACHS.

ACHTUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.
(1915)

BAND I.

Bericht über die Sitzung vom 11. Januar . . .	Seite 1.
" " " " " 25. " " " " " "	103.
" " " " " 8. Februar . . .	157.
" " " " " 22. " " " " " "	289.
Ausz. a. d. Ber. üb. d. Vorst.-Sitzung v. 8. Februar	293.
Mitteilungen f. d. General-Versamml. am 26. April	295.
Bericht über die Sitzung vom 8. März . . .	393.
" " " " " 22. " " " " " "	437.
" " " " " General-Versamml. v. 26. April	729.
" " " " " Sitzung vom 26. April . . .	736.
" " " " " 10. Mai . . .	841.
Ausz. a. d. Ber. üb. d. Vorst.-Sitzung vom 26. April	841.
Bericht über die Sitzung vom 31. Mai . . .	965.
" " " " " 14. Juni . . .	1023.
" " " " " 28. " " " " " "	1135.

BERLIN.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
KOMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11.

1915.

Sitzung vom 11. Januar 1915.

Vorsitzender: Hr. E. Beckmann, Vizepräsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 14. Dezember 1914 wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüßt die Versammelten in der ersten Sitzung des neuen Jahres und hält sodann die folgende Ansprache:

Seitdem wir zum letzten Mal hier versammelt waren, ist unsere Gesellschaft durch den plötzlichen Tod zweier geschätzter Mitglieder in Trauer versetzt worden.

»Am 17. Dezember ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie zu Dahlem Professor

OTTO SACKUR

bei einer Explosion tödlich verunglückt. Durch die Vernichtung dieses Forscherlebens, die in indirektem Zusammenhange mit dem Kriege steht, verlieren wir einen der hoffnungsvollsten jüngeren physikalischen Chemiker. Er war am 28. September 1880 in Breslau geboren und schon im Sommer 1901, also noch nicht 21 Jahre alt, promovierte er an der Universität seiner Geburtsstadt zum Doktor. Während des größten Teils seiner wissenschaftlichen Laufbahn blieb er Breslau treu und war hier als Assistent tätig. Von 1901—1914 veröffentlichte Sackur die große Zahl von 63 Mitteilungen, die sich mit den verschiedensten Gebieten der Physikalischen Chemie beschäftigten.

Er schloß sich besonders an Abegg an, und wie innig die Beziehungen zwischen Lehrer und Schüler waren, geht deutlich aus den liebevollen Gedenkworten hervor, die Sackur Abegg nach seinem Tode widmete. Durch die berühmte Abeggsche Breslauer Schule angeregt, wandte sich Sackur vorwiegend elektrochemischen Problemen zu. So untersuchte er in einer Reihe von Mitteilungen das Dissoziationsgesetz der starken Elektrolyte und gab schon in diesen seinen ersten Arbeiten Beweise von seiner sicheren Beherrschung der Theorie und der klaren mathematischen Behandlung des Stoffes. Mit besonderem Geschick wandte er die Lehren der physikalischen Chemie

auf chemische Fragen an. Hier sind u. a. seine Arbeiten über die Schwefelsäure, über die Eigenschaften und das Molekulargewicht des Caseins und über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs zu nennen. Sehr wichtig sind auch seine Untersuchungen über die Blei-Zinn-, Zink-Kupfer- und Kupfer-Zinn-Legierungen, die er als wissenschaftlicher Hilfsarbeiter des Kaiserlichen Gesundheitsamts zu Berlin begann und noch später fortführte. Es gelang ihm, die gestellten Aufgaben durch sein großes experimentelles Geschick in elektrochemischen und den verschiedensten analytischen Methoden zu lösen. Auf Grund dieser Arbeiten habilitierte sich Sackur im Jahre 1905 an der Universität Breslau zum Privatdozenten. Die Beobachtungen über die Löslichkeiten der verschiedenen Metalle in diesen Legierungen führte ihn auf die Passivität bei der anodischen Auflösung der Metalle, ein Gebiet, für das er sich besonders interessierte und auf das er später noch öfters zurückkam. Chemisch wichtig ist noch eine andere Serie von Publikationen über die Existenzbedingungen der Manganate und der Manganoxyde, deren Resultate auch technische Anwendungen erlaubten. Sonst waren aber die Arbeiten Sackurs nur auf wissenschaftliche Ziele gerichtet.

Im Laufe seiner Entwicklung wandte sich der geistig ungeheuer regsame Forscher mit immer wachsender Liebe der Thermodynamik zu. Experimentell untersuchte er die Lösungen der Nicht-Elektrolyte und als ihm größere Mittel zur Verfügung standen, die kryoskopischen Eigenschaften der geschmolzenen Salze. Besonders suchte er aber die Thermodynamik theoretisch zu fördern, und als durch die Einführung des Nernstschen Wärmetheorems und durch die quanten-theoretischen Betrachtungen von Planck und Einstein eine neue Epoche einsetzte, gelang es Sackur, durch seine große theoretische und mathematische Begabung erfolgreich in dem neuen Gebiet vorzudringen.

Als Chemiker war es sein Bestreben, die Anschauungen von Boltzmann und Planck auch auf chemische Probleme zu übertragen, und er kam bei der Durchführung dieses Gedankens zu der Konsequenz einer diskontinuierlichen Verteilung der Molekel in dem zur Verfügung stehenden Raume. Auf Grund dieser Hypothese konnte er bei idealen Gasen die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes ohne weitere Hypothesen aus dem Satz ableiten, daß sich bei jeder von selbst verlaufenden chemischen Reaktion die molekulare Unordnung vermehrt. Als weitere Konsequenz ergab sich dann die Möglichkeit, die Nernstschen chemischen Konstanten der Stoffe aus einigen wenigen universellen Konstanten zu berechnen, zu denen bei einatomigen Gasen als einzige Stoffkonstante das Molekulargewicht tritt,

während bei zwei- und dreiatomigen Gasen noch der mittlere Atomradius bekannt sein muß. Die Vorausberechnung chemischer Gleichgewichte, das Hauptziel der chemischen Thermodynamik, ist somit nach den Formeln von Nernst und Sackur mit der Kenntnis der Wärmetönung der Reaktion und der erwähnten beiden Stoffkonstanten ermöglicht. Sackur hatte bei seinen Ableitungen die Energie der fortschreitenden Bewegung der Gasmoleküle als quantenhaft nachweisen können, und dies führte zu der Konsequenz, daß die Gültigkeit des Gasgesetzes für ideale Gase nur eine bedingte ist, daß es dagegen bei Gasen mit kleinem Molekulargewicht und bei sehr tiefer Temperatur durch eine andere Zustandsgleichung ersetzt werden muß. Es gelang ihm nun bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs, die von der Theorie verlangten Abweichungen bei Wasserstoff und Helium tatsächlich aufzufinden.

Um diese wichtigen Versuche, ungestört durch andere Verpflichtungen, ausführen zu können, war Otto Sackur durch Hrn. Haber an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie berufen worden. Während die ersten schönen Früchte reiften, wurde er der Wissenschaft durch ein grausames Geschick entrissen! Um ihn trauern seine Freunde und seine Schüler.

Sackur besaß in hervorragendem Maße die Gabe, schwierige Fragen in klarer und einfacher Weise wiederzugeben. Das zeigte sich ebenso in seinen Vorlesungen, in denen sich der anregende Lehrer die Liebe seiner Zuhörer erwarb, wie in seinen Vorträgen. Uns allen ist er als gewandter, leicht verständlicher Referent bekannt, der neben seiner Forschertätigkeit Zeit fand, seit 1904 im Chemischen Zentralblatt zu referieren und auch an anderen Stellen häufig zusammenfassende Berichte zu veröffentlichen

Ganz besonders glücklich konnte er sein Lehrtalent in seinen Büchern verwerten. Im Handbuch der anorganischen Chemie seines Lehrers Abegg verfaßte er die ausgezeichneten Monographien über das Calcium, Strontium und Barium und gab mit Abegg eine Sammlung chemischer Rechenaufgaben heraus. Aber ebenso wie in der Forschung leistete Sackur in der Wiedergabe sein Bestes in der Thermodynamik. Durch das Büchlein über die Chemische Affinität und ihre Messung erfüllte er ein langgefühltcs Bedürfnis der Chemiker nach einer leichtfaßlichen Darstellung der chemischen Thermodynamik, während sein Lehrbuch der Thermodynamik als die klarste und einfachste, dabei aber vollständig moderne Darstellung dieses Gegenstandes bezeichnet werden kann. Seine Absicht, ein umfassendes Lehrbuch der Physikalischen Chemie herauszugeben, wurde leider durch seinen allzufrühen Tod vereitelt.

Es kann hier nicht der Ort sein, über die schönen menschlichen Eigenschaften Otto Sackurs und über sein harmonisches Familienglück, das jäh vernichtet wurde, zu sprechen. Aber alle, die ihn kannten, und besonders seine Freunde werden den wertvollen, stets gerade und vornehm denkenden Menschen nicht vergessen«.

Vorstehendes Lebensbild verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. F. Weigert, Leipzig, eines Vetters des Dahingeshiedenen.

Der Vorsitzende fährt fort:

Ebenso plötzlich und unerwartet ist unserer Gesellschaft Carl Liebermann entrissen worden. Ein Schüler Liebermanns, der ihm besonders nahegestanden hat, Hr. P. Jacobson, war so freundlich, uns einen Nachruf für den Verstorbenen zur Verfügung zu stellen, den ich hiermit zur Verlesung bringe.

»Die letzten Tage des scheidenden Jahres haben unserer Gesellschaft einen besonders schmerzlichen Verlust gebracht. In der Nacht vom 27. zum 28. Dezember ist Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.

CARL LIEBERMANN

im Alter von 72 Jahren sanft entschlafen. Dem rastlos tätigen Manne war es vergönnt, seiner wissenschaftlichen Arbeit fast bis zum letzten Atemzuge obzuliegen. Noch kurz vor dem Weihnachtsfeste hatte er das Laboratorium besucht. Eine Erkältung befahl ihn dann und entwickelte sich während der Feiertage zu einer schweren Lungenentzündung. Er selbst wurde sich des Ernstes dieser Erkrankung kaum bewußt; mit Plänen für die Fortführung seiner Versuche in Gedanken dauernd beschäftigt, ist er, ohne längere Zeit leiden zu müssen, aus dem Leben geschieden.

Der nur noch kleine Teil von Lebenden, die unserer Gesellschaft seit deren Gründung angehören, wird durch diesen Verlust wiederum verengt. Carl Liebermann hat während ihrer ganzen Entwicklung ihr die goldene Treue, die ein Grundzug seines Charakters war, bewahrt. Jeder Arbeit, die in ihrem Interesse an ihn herantrat, opferte er gern selbstlos seine Zeit; im Laufe der Jahre hat er ihr — fast regelmäßig in den Vorstand gewählt — als Schriftführer, Mitglied der Publikationskommission und als Vizepräsident gedient, während zweier Amtsperioden ihr als Präsident vorgestanden. In unseren Gesellschafts-Sitzungen fehlte er fast nie; häufig wurden sie von ihm durch Vorträge, Referate und Teilnahme an den Diskussionen belebt.

Einem ausführlichen Nekrolog muß es vorbehalten bleiben, diese Tätigkeit für unsere Gesellschaft im Einzelnen zu schildern und seine wissenschaftliche Lebensarbeit zu würdigen, durch die er der orga-

nischen Chemie eine ungewöhnliche Zahl wichtiger und wohlgesicherter Funde zuführte. Hier sei nur an den glänzenden Ausbau der Anthracengruppe erinnert, der sich an die mit Graebe von ihm durchgeführte Aufklärung und Synthese des Alizarins anschloß, an die Entdeckung des β -Naphthylamins, an die Untersuchungen über Eigentümlichkeiten der Thiourethane und Thiohydantoine, an die Durchforschung der Coca-Alkaloide, welche unter vielen anderen wertvollen Ergebnissen auch die überraschende Entdeckung von Stereoisomeren der Zimtsäure mit sich brachte. Auf pflanzliche Materien hat er besonders gern seinen Forscherblick gerichtet; in ihrer Aufklärung erzielte er dank der außerordentlichen Schärfe und peinlichen Gewissenhaftigkeit seiner Beobachtung und der vollendeten Beherrschung der organisch-chemischen Methodik seine schönsten Erfolge.

Liebermanns amtliche Tätigkeit war ausschließlich der Technischen Hochschule zu Berlin, später Charlottenburg zugewandt. Er wurde 1872 zum Leiter des organisch-chemischen Laboratoriums dieser Anstalt berufen, in welchem er seine eigene Ausbildung unter Adolf Baeyer — dem von ihm hochverehrten Lehrer, mit dem er stets durch Freundschaft eng verbunden blieb, — genossen hatte. In dieser Stellung hat er eine außerordentlich große Zahl von Chemikern mit dem Rüstzeug für ihren späteren Beruf versehen. Die zweckdienliche Organisation seines Laboratoriums, in dem er mit größter Pflichttreue dem Unterricht oblag, war stets seine Hauptsorge. Seine Schüler haben es sich nicht nehmen lassen, ihm an bedeutsamen Zeitabschnitten seines Lebens — nach Vollendung des sechsten und des siebenten Jahrzehnts — in feierlicher Weise ihre Dankbarkeit zu bekunden.

Zu Ostern vorigen Jahres trat er nach mehr als 40-jähriger erfolgreicher Wirksamkeit von seiner Stellung zurück. Von der experimentellen Arbeit aber mochte er sich nicht trennen. Nach einer Pause von wenigen Wochen nahm er sie in Räumen des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie, welche für ihn neu eingerichtet waren, wieder auf. Die Freunde, die ihn in beneidenswerter Frische und Kraft hier an der Arbeit sahen, glaubten wohl alle, daß er auch das volle achte Jahrzehnt seines Lebens noch durch ergebnisreiche Forschung würde ausfüllen können. Doch am 31. Dezember mußten sie ihm das letzte Geleit geben. Bei der Trauerfeier hat Hr. R. Willstätter nach einer Gedenkrede, in welcher er die Persönlichkeit des Entschlafenen und seine Leistungen schilderte, als Dankeszeichen unserer Gesellschaft einen Kranz am Sarge niedergelegt.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Vorstorbenen von ihren Sitzen.

Soweit uns Mitteilungen zugehen, erhielten noch die folgenden Mitglieder unserer Gesellschaft das eiserne Kreuz (s. auch Ber. 47 [1914], S. 2830 u. 3236):

cand. chem. L. Anschütz, Marburg; Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Buchner, Würzburg; Dr. K. Fränkel, Neustadt; Prof. Dr. K. Fries, Marburg; H. Geigel, Würzburg; Prof. Dr. E. Knoevenagel, Heidelberg; Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. W. Semmler, Breslau; Prof. Dr. A. Thiel, Marburg; Dr. W. Vogt, Marburg.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Hr. Schulz, Ing. F. A., Berlin;	Hr. Leube, Erwin, Tübingen;
» Schmidt, Dir. Dr. Adolf, Darmstadt;	» Gaisser, Fritz, » ;
» Müller, Direktor Raphael, Hanau;	Frl. Kräutle, Nora, » ;
Frl. Haas, Emmy, München;	Hr. Remmler, Fr. W., Kiel;
Hr. Rocholl, Karl, » ;	» Aumüller, Chr., » ;
» Hahn, Nikolaus, » ;	» Hüneke, Hugo, » ;
» Scheidemandel, H., » ;	» Odenwald, Kurt, » ;
» Bauer, Karl, » ;	» Fick, Bruno, » ;
» Heine, Hermann, Leipzig;	Frl. Uibrig, Dr. C., Freiburg i. Br.;
» Jungblut, August, Charlottenburg;	Hr. Hartogs, Dr. J. C., Arnhem (Holland);
Frl. Maxim, Dr. Maria, Jassy (Rumänien);	» Bock, Dir. Laurenz, Bad Homburg-Kirdorf;
Hr. Koken, Gerh. Ernst, Tübingen;	» Ahlqvist, Alfred, Stockholm.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Reiter, Dr. Fr., Sebastianstr. 44, Berlin S. 14 (durch H. Leuchs und E. Benary);	
Blicke, Fr., Landhausstr. 31, Berlin-Wilmersdorf (durch H. Simonis und K. Hoesch);	
Grasser, Ing. G., Wielandgasse 48, Graz (durch F. v. Hemmelmayer und F. Emich);	
Schmitz, Apotheker Wilh., Stephanplatz 2, Chemnitz	} (durch F. Mylius und H. Jost);
Schönfeld, Dr. H., Schwarzastr. 1, Berlin-Neukölln	
Halpern, Dipl.-Ing. Dr. D., Preßhefe-Fabrik, Katzenfurt, Kreis Wetzlar	

- Stahl, Dr. Erich, Schlüterstr. 69, Charlottenburg (durch G. Schroeter und M. Cremer);
 Mitterhauszer, Dr. R., A.-G. Dynamit Nobel, Pozsony, Ungarn (durch R. Dohrt und P. Loeffler);
 Wiechowski, Prof. Dr. W., Albertstr. 5, Prag II (durch H. Meyer und K. Steiner).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. Friedheim† und F. Peters. 7. Aufl., 182., 183 und 184 Lieferung. Heidelberg 1914.
 773. Lifschitz, J., Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung organischer Säuren. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge (Ahrens-Herz), Bd. 21, Heft 5–7. Stuttgart 1914.
 773. Pellini, G., Über das Atomgewicht des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen. Deutsch von L. Vanzetti. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge (Ahrens-Herz), Bd. 21, Heft 8–11. Stuttgart 1914.

Ferner wurden in dankenswerter Weise von der Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt, die folgenden Werke übersandt:

1022. Parnicke, A., Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik. Frankfurt a/M. 1894.
 818. Coutre, W Le, Calciumcarbid und seine volkswirtschaftliche Bedeutung für Deutschland. Berlin 1909.
 981. Meunier, St., Les méthodes de synthèse en minéralogie. Paris 1891.
 164. Fittig, R., Grundriß der unorganischen Chemie. 3. Aufl. Leipzig 1882.
 278. Naumann, C. Fr., Elemente der Mineralogie. 5. Aufl. Leipzig 1859.
 1024. Payen, A., Précis de chimie industrielle. Text und Abbildungen. Paris 1855.
 560. Liebetanz, Fr., Die Calciumcarbid-Fabrikation. Leipzig 1909.
 759a. Fresenius, R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 2. Aufl. Braunschweig 1843.
 2026. Mohr, Fr., Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode. 4. Aufl. Braunschweig 1874.
 1464. Wagner, J. R., Die chemische Technologie. 6. Aufl. Leipzig 1866.
 1663a. Karmarsch, K., Heeren, F., Technisches Wörterbuch oder Handbuch der Gewerbskunde. 3 Bde. Prag 1843.
 1663b. dass., 3 Bde. Prag 1857.
 Chemikalien-Zeitung, Jahrg. 1–4. Berlin 1904–1907.

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

A. Rosenheim: Die Konstitution der Heteropolysäuren:

- a) H. Schwer: Neunbasische Säuren,
- b) Adele Traube: Ungesättigte Heteropolysäuren,
- c) J. Jaenicke: Heteropolywolframate.

Vorgetragen von Hrn. A. Rosenheim.

Der Vorsitzende:

E. Beckmann.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

Mitteilungen.

1. Jährlicher Bericht des Internationalen Komitees für Atomgewichte für 1915.

Mitglieder: F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe, G. Urbain.

Der Vorstand der Internationalen Assoziation der Chemischen Gesellschaften, welcher die Atomgewichtskommission nun angeschlossen ist, empfahl in der Zusammenkunft vom September 1913, daß der jährliche Bericht im August abgeschlossen werden sollte. Der gegenwärtige Bericht ist demgemäß entsprechend dieser Empfehlung fertiggestellt worden, wenn auch Verzögerungen infolge der Korrespondenz seine gleichzeitige Veröffentlichung in allen Ländern verhindern mag¹⁾.

Seit dem Bericht für 1914 sind eine Anzahl neuerer Atomgewichtsbestimmungen veröffentlicht worden. Diese können folgendermaßen kurz zusammengefaßt werden:

Silber, Schwefel und Chlor. Scheuer²⁾ löste reines Silber in Schwefelsäure, sammelte und wog das abgegebene Schwefeldioxyd. Das gewogene Silbersulfat wurde dann durch Erhitzen in einem Strom von Chlorwasserstoff in Chlorid übergeführt. Drei Verhältnisse wurden dergestalt ermittelt, welche die drei gesuchten Atomgewichte unabhängig von allen früheren Bestimmungen ergeben. Die erhaltenen Resultate sind:

$$\text{Ag} = 107.884, \quad \text{S} = 32.067, \quad \text{Cl} = 35.460.$$

¹⁾ In Deutschland wird nach wie vor die neue Tabelle mit dem Kalenderjahr veröffentlicht und in Gebrauch genommen. W. O.

²⁾ Arch. Sc. Phys. Nat. [4], 36, 381.

Der Wert für Silber ist ziemlich hoch, die andern Werte stimmen mit allgemein angenommenen überein.

Calcium. Oechsner de Coninck¹⁾ hat das Atomgewicht des Calciums durch Umwandlung des Carbonats in das Sulfat bestimmt. Er findet den Wert $\text{Ca} = 40.13$.

Barium. Gleichfalls von Oechsner de Coninck²⁾ neu bestimmt. Bariumcarbonat wurde in Salpetersäure gelöst, das entwickelte Kohlendioxyd wurde gewogen. Der gefundene Wert war $\text{Ba} = 137.36$.

Kupfer. Das Atomgewicht wurde von Oechsner de Coninck und Ducelliez bestimmt³⁾. Kupfer wurde durch Salpetersäure oxydiert, das Oxyd gewogen. In fünf Versuchen wurden gefunden $\text{Cu} = 63.523 - 63.605$, im Mittel 63.549 . Diese Atomgewichtsbestimmungen von Oechsner de Coninck sind in sehr kurzer Form publiziert, ohne daß Angaben über die Einzelheiten sich vorfinden, die sonst als wesentlich angesehen werden. Wie wurden die Stoffe gereinigt? Sind die Gewichte auf das Vakuum reduziert worden?

Cadmium. Quinn und Hulett⁴⁾ haben das Atomgewicht des Cadmiums durch Elektrolyse des Chlorids und Bromids wiederbestimmt. In beiden Reihen wurde das Cadmium im Quecksilber aufgefangen und gewogen. Aus dem Chlorid ergab sich mit $\text{Cl} = 35.458$, $\text{Cd} = 112.32$. Aus dem Bromid mit $\text{Br} = 79.92$, $\text{Cd} = 112.26$. Diese Werte stimmen mit den früher von Perdue und Hulett und von Laisd und Hulett gefundenen gut überein, sind aber viel niedriger als der Wert von Baxter, welcher in der Tabelle angenommen worden ist. Die Ursache der Differenz muß noch aufgeklärt werden, er liegt voraussichtlich in einem konstanten Fehler in der einen oder andern Methode. Eine Änderung in der Tabelle erscheint verfrüht.

Quecksilber. Taylor und Hulett⁵⁾ stellten Quecksilberoxyd durch Erhitzen von reinem Quecksilber in Sauerstoff her. Gewogene Mengen des Oxyds wurden dann durch Erhitzen mit metallischem Eisen zerlegt, und das abgeschiedene Quecksilber wurde gesammelt und gewogen. Aus den so erhaltenen Daten folgt $\text{Hg} = 200.37$. Dieser Wert ist ebenso wie bei Cadmium niedriger als der bisher angenommene. Und es müssen weitere Nachweise abgewartet werden, bevor über seine Annahme oder Verwerfung entschieden werden kann.

¹⁾ Bull. Acad. Belg. 1913, 222.

²⁾ Rev. Gén. Chim. 16, 245.

³⁾ Rev. Gén. Chim. 16, 122.

⁴⁾ Journ. Phys. Chem. 17, 780.

⁵⁾ Journ. Phys. Chem. 17, 755.

1915.

Internationale Atomgewichte.

Ag	Silber	107.88	N	Stickstoff	14.01
Al	Aluminium . . .	27.1	Na	Natrium	23.00
Ar	Argon	39.88	Nb	Niobium	93.5
As	Arsen	74.96	Nd	Neodym	144.3
Au	Gold	197.2	Ne	Neon	20.2
B	Bor	11.0	Ni	Nickel	58.68
Ba	Barium	137.37	Nt	Niton	222.4
Be	Beryllium	9.1	O	Sauerstoff	16.00
Bi	Wismut	208.0	Os	Osmium	190.9
Br	Brom	79.92	P	Phosphor	31.04
C	Kohlenstoff	12.00	Pb	Blei	207.10
Ca	Calcium	40.07	Pd	Palladium	106.7
Cd	Cadmium	112.40	Pr	Praseodym	140.6
Ce	Cerium	140.25	Pt	Platin	195.2
Cl	Chlor	35.46	Ra	Radium	226.4
Co	Kobalt	58.97	Rb	Rubidium	85.45
Cr	Chrom	52.0	Rh	Rhodium	102.9
Cs	Caesium	132.81	Ru	Ruthenium	101.7
Cu	Kupfer	63.57	S	Schwefel	32.07
Dy	Dysprosium	162.5	Sb	Antimon	120.2
Er	Erbium	167.7	Sc	Scandium	44.1
Eu	Europium	152.0	Se	Selen	79.2
F	Fluor	19.0	Si	Silicium	28.3
Fe	Eisen	55.84	Sm	Samarium	150.4
Ga	Gallium	69.9	Sn	Zinn	119.0
Gd	Gadolinium	157.3	Sr	Strontium	87.63
Ge	Germanium	72.5	Ta	Tantal	181.5
H	Wasserstoff	1.008	Tb	Terbium	159.2
He	Helium	3.99	Te	Tellur	127.5
Hg	Quecksilber	200.6	Th	Thor	232.4
Ho	Holmium	163.5	Ti	Titan	48.1
In	Indium	114.8	Tl	Thallium	204.0
Ir	Iridium	193.1	Tu	Thulium	168.5
J	Jod	126.92	U	Uran	238.5
K	Kalium	39.10	V	Vanadium	51.0
Kr	Krypton	82.92	W	Wolfram	184.0
La	Lanthan	139.0	X	Xenon	130.2
Li	Lithium	6.94	Y	Yttrium	89.0
Lu	Lutetium	174.0	Yb	Ytterbium	172.0
Mg	Magnesium	24.32	Zn	Zink	65.37
Mn	Mangan	54.93	Zr	Zirkonium	90.6
Mo	Molybdän	96.0			

Vanadium. Briscoe und Little¹⁾ bestimmten das Atomgewicht durch Analysen des Oxychlorids VOCl_3 . Der mittlere Wert war $V = 50.950$, doch ziehen die Autoren 50.96 vor.

Selen. Jannsek und Meyer²⁾ bestimmten das Atomgewicht des Selen durch Oxydation des Elements zum Dioxyd. Das Mittel von zehn Versuchen ergab $\text{Se} = 79.140$.

Dasselbe Atomgewicht wurde von Bruylants und Bytebier³⁾ aus der Dichte des Selenwasserstoffs, SeH_2 , abgeleitet. In vier Versuchsreihen ergab sich das Gewicht eines Liters des Gases bei 0° und 76 cm gleich 3.6715 g. Das Gewicht eines Liters Sauerstoff unter gleichen Bedingungen fanden sie gleich 1.4295 g. Nach der Methode der Grenzdichten und mit $H = 1.008$ ergab sich $\text{Se} = 79.18$, was dem in der Tabelle angegebenen Werte nahekommmt.

Tellur. Dennis und Anderson⁴⁾ reinigten Tellur durch Herstellung von Tellurwasserstoff aus Aluminiumtellurid und Kondensation des Gases bei der Temperatur der flüssigen Luft, wo es in die feste Form übergeht. Aus dem Hydrid wurde das Metall durch Erhitzen auf 500° hergestellt. 31 Umwandlungen von derart gewonnenem Tellur in Tellurdioxyd ergaben im Mittel $\text{Te} = 127.6$. Andre Bestimmungen nach einer volumetrischen Methode ergaben einen niedrigeren Wert: annähernd 127.50 . Die Autoren schließen, daß das hypothetische »Dvitellurium« mit höherem Atomgewicht nicht existiert.

Scandium. Lukens⁵⁾ stellte Scandiumoxyd aus Wolframerz von Colorado her. Durch Calcination des Sulfats zu Oxyd fand er: $\text{Sc} = 44.59$ und 44.77 .

Das Material war vermutlich noch nicht ganz rein.

Yttrium. Meyer und Weinheber⁶⁾ erhielten durch Umwandlung von Yttriumoxyd in das Sulfat $\text{Yt} = 88.75$. Durch den umgekehrten Prozeß fanden sie $\text{Yt} = 88.74$. Reduziert auf den leeren Raum, ergibt sich 88.70 .

Ytterbium und Lutetium. Das Atomgewicht wurde von Auer v. Welsbach⁷⁾ von neuem bestimmt. Für Ytterbium (Aldebaranium) fand er $\text{Yb} = 173.00$, für Lutetium (Cassiopeium) $\text{Lu} = 175.00$. Diese Werte sind für die in der Tabelle gegebenen einzuführen.

Iridium. Holzmann⁸⁾ führte vier Reduktionen des Salzes $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ durch Wasserstoff aus und fand $\text{Ir} = 193.42$. Dies ist

¹⁾ P. Ch. S. 30, 64.

²⁾ Z. a. Ch. 83, 51.

³⁾ Bull. Acad. Belg. 1912, 856. Nach Germann (C. r. 157, 926) ist das Gewicht eines Normalliters Sauerstoff 1.42900 g.

⁴⁾ Am. Soc. 36, 882.

⁵⁾ Am. Soc. 35, 1470.

⁶⁾ B. 46, 2672 [1913].

⁷⁾ M. 34, 1713.

⁸⁾ Sitzungsber. d. Phys.-med. Soc. Erlangen 44, 84.

höher als der bisher angenommene Wert. Doch erscheint die Untersuchung nicht entscheidend genug, um eine Veränderung zu rechtfertigen.

Helium. Heuse¹⁾ fand in sieben Bestimmungen der Dichte des Heliums das Gewicht eines Normalliters gleich 0.17856 g. Hieraus ergibt sich nach der Methode der Grenzdichten $\text{He} = 4.002$.

Neon. Aus zwei Bestimmungen der Dichte des Neons findet Leduc²⁾ $\text{Ne} = 20$.

In der Atomgewichtstabelle erscheinen demgemäß Änderungen von erheblicher Bedeutung nicht notwendig. Allenfalls möchten die Werte für Yttrium, Ytterbium, Helium und Neon geändert werden, aber dies kann ebenso gut bis auf das nächste Jahr verschoben werden. Einige Versuche von Richards und Cox³⁾ über die Reinheit ihres Lithiumperchlorats deuten auf eine mögliche Verminderung im Atomgewicht des Silbers hin, nämlich von 107.88 auf 107.871.

2. H. Schlubach: Metalladditionen in flüssigem Ammoniak.

(Eingegangen am 17. Dezember 1914.)

Die Addition von Alkalimetallen an ungesättigte Verbindungen findet unter den von Schlenk angegebenen Bedingungen⁴⁾ meist nur langsam statt.

Wendet man aber wasserfreies, flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel für die Metalle an und läßt darauf am besten die ätherische Lösung der ungesättigten Verbindung einwirken, so zeigt der augenblicklich eintretende Farbumschlag die sofortige Reaktion an, und die Addition verläuft wie bei Fällungsreaktionen sehr rasch und in den meisten Fällen vollständig.

Die Isolierung der reinen Additionsverbindung gelingt leicht, wenn man einen Überschuß an ungesättigter Verbindung anwendet und diesen nach erfolgter Reaktion und Abdampfen des Ammoniaks mit einem geeigneten Lösungsmittel auswäscht, mit Äther nachspült und im Stickstoffstrom trocknet.

Die Zusammensetzung des auf diese Weise rein dargestellten roten Dimethyl-pyron-kaliums wurde durch Analyse kontrolliert:

¹⁾ Verh. d. d. physik. Ges. 15, 518.

²⁾ C. r. 158, 863.

³⁾ Am. Soc. 36, 819.

⁴⁾ B. 47, 474 [1914].

0.1544 g Sbst.: 0.0845 g K_2SO_4 .

$C_7H_5O_2K$. Ber. K 23.99. Gef. K 24.56.

Bei den andern Additionsprodukten wurde die Zusammensetzung durch Zersetzen mit Wasser und Ermittlung der entstandenen Produkte festgestellt.

Das tiefblaue Benzophenon-natrium gab so Benzhydrol, das braunviolette Stilben-natrium Diphenyläthan.

Durch Einwirkung von Natrium in flüssigem Ammoniak auf Stilben haben P. Lebeau und M. Picon¹⁾ ebenfalls Diphenyläthan erhalten, erwähnen aber nicht die Bildung eines Zwischenproduktes.

Ebenso haben diese Forscher aus Naphthalin Tetrahydronaphthalin neben hochmolekularen Kohlenwasserstoffen erhalten²⁾. Meine Versuche machen es wahrscheinlich, daß auch in diesem Falle zunächst ein braunes Additionsprodukt entsteht, das sehr unbeständig ist und sich zum Teil schon von selbst in ein Gemisch verschiedener hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, zum Teil durch Wasser in hydrierte Naphthaline zersetzt.

Beim Benzol findet bei niedriger Temperatur keine Addition statt. Arbeitet man aber bei Zimmertemperatur im Bombenrohr, so tritt die Umwandlung des Natriumammoniums in Natriumamid so sehr in den Vordergrund, daß es nicht möglich ist, ein einheitliches Produkt zu fassen.

Die Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Lebeau und Picon sie beschreiben, dürfte demnach darauf beruhen, daß sich zunächst ein Additionsprodukt bildet, das dann durch hinzutretende Feuchtigkeit zersetzt wird und so den hydrierten Kohlenwasserstoff ergibt. Weiterhin kann bei Zimmertemperatur der durch Zersetzung des Natriumammoniums frei werdende Wasserstoff zur Bildung höherer Hydrierungsstufen Anlaß geben.

E. Chabley³⁾ schlägt die allgemeine Verwendung der Metallammoniumverbindungen zur Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen vor. Wie ich gefunden habe, findet auch zwischen den organischen Halogenverbindungen vom Typus der Ammonium- und Diazoniumsalze und den in flüssigem Ammoniak gelösten Alkalimetallen augenblickliche Reaktion unter Bildung stark gefärbter Produkte statt. Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Reaktion beschäftigt.

Experimentelles.

Zur Reaktion wurden Gefäße von der von Schlenk angegebenen Form verwandt; jedoch wurde das obere Rohr zur besseren Kondensation des Am-

¹⁾ C. 1914, II, 715.

²⁾ C. 1914, II, 140.

³⁾ C. 1914, II, 459.

moniake bis etwa zur Mitte des Gefäßes durchgeführt. An dieses obere Rohr wird ein T-Stück gesetzt, das einerseits trocknen, sauerstofffreien Stickstoff, andererseits nach den Angaben von Fränkel¹⁾ sehr sorgfältig getrocknetes Ammoniak einzuleiten gestattet. Das seitliche, schräge Rohr wird, nachdem in das mit Stickstoff gefüllte Gefäß etwas weniger als die berechnete Menge Alkalimetall eingeführt ist, mit einem Quecksilbermanometer verbunden, der sowohl das Zurücksteigen von Luft bei plötzlicher starker Kondensation des Ammoniaks verhindert, als auch zur Erhöhung der Reaktionstemperatur einen Überdruck bis zu einer Atmosphäre herstellen läßt. Nachdem alles mit Stickstoff gefüllt ist, wird das Gefäß mit Äther-Kohlensäure gekühlt, der Stickstoffstrom abgestellt und Ammoniak eingeleitet, bis auf 1 g angewandtes Metall ca. 20 ccm Flüssigkeit kondensiert ist. Unter Durchleiten von Stickstoff durch das seitliche Rohr wird nunmehr mittels eines feinen Tropftrichters die Lösung der ungesättigten Verbindungen in berechneter Menge zufließen gelassen. Als Lösungsmittel eignet sich am besten Äther, der mit flüssigem Ammoniak mischbar ist, sonst auch eine Mischung von Äther mit einem Solvens, in dem die ungesättigte Verbindung leicht löslich ist. Der sofort eintretende Farbenumschlag, meist schmutzig infolge der Mischung mit der tiefblauen Metall-Lösung, zeigt die Reaktion an. Nach kurzem Umschütteln, bei Äthylenverbindungen bis zu einer Stunde, ist die Reaktion beendet. Das Ammoniak wird bei Zimmertemperatur abdampfen gelassen, wobei es nach dem Passieren des Manometers in die Pumpe gesaugt wird und so nicht im geringsten belästigt, durch schwaches Erwärmen die letzten Reste des Ammoniaks entfernt und die gebildete Suspension resp. Lösung des Additionsproduktes in der von Schlenk angegebenen Weise weiter verarbeitet.

3. D. Holde: Über die Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit schwerer Kohlenwasserstofföle durch Gegenwart von Seifen der Naphthensäuren und von Phenolen.

(Eingegangen am 24. Dezember 1914.)

Vor mehreren Jahren hatte ich das eigentümliche Verhalten der zähflüssigen Auflösungen von beträchtlichen Mengen fettsaurer Erdalkalisalze in Mineralschmierölen, beim Verreiben mit wenigen Prozenten Wasser salbenartige Beschaffenheit anzunehmen, zur Kennzeichnung der physikalischen Natur der konsistenten Maschinenfette in einem auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Jena gehaltenen Vortrage vorgeführt²⁾.

¹⁾ Z. El. Ch. 6, 485—489 [1900].

²⁾ Z. Ang. 21, 2138 [1908]; Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 3, 270 [1908].

Diese Vorführungen hatten später L. Ubbelohde veranlaßt, bei mir anzufragen, ob sich derartige Lösungen in wasserfreiem Zustande mit beträchtlichem Gehalte an Fettseife in dauernd flüssig bleibendem Zustand erhalten lassen. Solche Öle würden, sofern sie sich nicht mit Wasser leicht emulgieren und mit ihnen eingefettete Teile von Gewehrläufen daher nicht vom Wasser benetzt werden, nach seiner Meinung für Verwendung als Gewehröl Interesse darbieten, weil durch die Seife bekanntlich auch die nitrosen, den Gewehrlauf angreifenden, sich aus dem rauchlosen Pulver entwickelnden Gase neutralisiert werden und der Lauf auch dadurch vor chemischen Angriffen geschützt würde.

Tatsächlich bleiben die in Jena von mir vorgeführten Auflösungen beträchtlicher Mengen von fettsaurem Kalk wie auch anderer Fettseifen in Mineralölen nicht auf die Dauer flüssig, sondern sie gelatinieren, ohne daß sie etwa in wasserfreiem Zustand die, erst durch das Verreiben mit Wasser bedingte, den konsistenten Fetten eigentümliche salbenartige Konsistenz annehmen.

Dagegen zeigte sich bei späteren, vom Verfasser in Gemeinschaft mit J. Marcusson gelegentlich aufgenommenen Studien der Frage, daß sich Erdalkali- und Schwermetallseifen der aus Schmierölraffinationslaugen gewonnenen Naphthensäuren leicht in beliebigen Mengen, z. B. 30 % in schweren Mineralölen verschiedener Konsistenz zu (je nach der zugesetzten Seifenmenge) mehr oder weniger zähflüssigen, diese Beschaffenheit aber unverändert beibehaltenden Produkten auflösen lassen.

Ubbelohde hat sich alsdann mit der Frage der Herstellung und Eignung dieser neuartigen Seifenauflösungen in Ölen für Gewehrlauf-einfettung und als Ersatz natürlicher, zähflüssiger Mineralschmieröle beschäftigt¹⁾. Er konnte zunächst die erstere Frage, d. h. die der Eignung als Gewehrrostschutzmittel, im Sinne der oben angeführten Anforderungen bejahend beantworten.

Nach unseren Beobachtungen dürften diese Auflösungen von Erdalkaliseifen bei Innehaltung gewisser Herstellungsbedingungen in ihrer Konsistenz auch so genügend haltbar gewonnen werden, daß sie als Schmierölersatz für teurere zähflüssige Mineralschmieröle in gewissen Fällen in Betracht kommen.

Die nachfolgenden Untersuchungen betreffen nun die abseits der erwähnten Verwendungszwecke liegende Frage, ob und in welchem Maße die Gegenwart von Seifen oder Naphthensäuren in schweren Mineralölen oder von Phenolen in Teerölen auf die elektrische Leit-

¹⁾ D. R.-P. 261070.

fähigkeit dieser Öle erhöhend wirkt. Es ist mir nicht bekannt, daß diese Frage, welche vorübergehend früher an mich herantrat, zurzeit ein erhebliches praktisches Interesse hat; ihrer Prüfung bin ich später nur deshalb näher getreten, weil ich die Erhöhung der Leitfähigkeit von Ölen durch Seifenzusatz in bejahendem Sinne beantwortet, mit dieser Auffassung aber von anderer Seite Widerspruch erfahren hatte.

Im Anschluß an die zur Prüfung der Frage deshalb von mir angestellten Leitfähigkeitsversuche (s. Tabelle), die meine Auffassung durchaus bestätigten, ermittelte ich noch, inwieweit Naphthensäuren selbst die Leitfähigkeit von schweren Mineralölen und andererseits Phenole diejenige von schweren Teerölen erhöhen.

Wie ich an dieser Stelle ¹⁾ kürzlich gezeigt hatte, war es M. M. Richter vor etwa 20 Jahren bekanntlich gelungen, durch Zusatz von minimalen Mengen ölsaurer Magnesia (etwa $\frac{1}{20}$ %) zu Benzin die gefährlichen elektrischen Erregungen der Wollstoffe und des Benzins zu vermeiden, welche bis dahin beim Waschen dieser Stoffe in Benzin vielfach, und zwar besonders an sehr kalten und trocknen Tagen, zu verhängnisvollen Entzündungen des Benzins Veranlassung gegeben hatten.

G. Just hat dann ermittelt, daß durch den Zusatz der ölsäuren Magnesia die Leitfähigkeit des Benzins bedeutend erhöht wird. Er nahm an, daß damit, was von mir auch später bewiesen wurde ²⁾, die elektrische Erregbarkeit verringert wird. Nach meinen inzwischen vorgenommenen Feststellungen ist die spez. Leitfähigkeit von reinem Benzin in der Regel zwar noch um das 100—1000-fache geringer als die von Just als Maximalwert ermittelte Leitfähigkeitszahl $2 \cdot 10^{-12}$, so daß der Zusatz von $\frac{1}{20}$ % ölsaurer Magnesia die Leitfähigkeit des reinen Benzins wahrscheinlich um weit größere Beträge erhöht, als dies Just anzunehmen schien. Aber grundsätzlich ist doch durch diesen festgestellt, daß die Leitfähigkeit von leichten Kohlenwasserstoffölen durch Zusätze von Seifen erheblich erhöht wird.

Ähnliche Feststellungen sind von G. Jaffé vor wenigen Jahren bei theoretischen Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Hexan, Petroläther und dergl. gemacht worden ³⁾. Bei den Untersuchungen dieses Autors ergab sich, daß schon bei einem Gehalt des ideal reinen Petroläthers an ölsauerm Blei von 0,8 mg auf 1 Liter die $<10^{-18}$ betragende spez. Leitfähigkeit des ersteren auf Werte der Größenordnung 10^{-13} bis 10^{-15} steigt.

¹⁾ B. 47, 3239 [1914].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Über einen Fall von elektrolytischem Sättigungsstrom, W. [4] 36, 25 [1911].

Die Versuche sprachen natürlich für die Erhöhung der Leitfähigkeit auch schwerer Kohlenwasserstofföle durch Zusätze von Seifen, eine Annahme, welche durch die folgende Untersuchung bestätigt wurde, zu der ich ein mir von Hrn. L. Ubbelohde überlassenes naphthensaures Calcium in beträchtlichen Mengen (etwa 8 %) gelöst enthaltendes, helles Mineralöl (Nr. 1 der Tabelle) benutzte.

Experimenteller Teil.

Die Leitfähigkeiten wurden nach den von mir kürzlich¹⁾ beschriebenen Spiegelgalvanometer- und einfachen Galvanometermethoden ermittelt.

Während das ursprüngliche seifen- und säurefreie Öl (Nr. 3 der Tabelle) gute Isolationsfähigkeit ($\kappa < 10^{-12}$) zeigte, hatte das Naphthenseifen enthaltende Öl Nr. 1 eine wenigstens 1000-mal so große Leitfähigkeit ($\kappa = 1 \cdot 10^{-9}$ bei 22,50 und $6,6 \cdot 10^{-10}$ bei 18°). Dagegen bewirkte die aus den Naphthenseifen durch Behandlung des Öles mit Mineralsäure abgeschiedene, der zugegen gewesenen Seifenmenge äquivalente Menge Naphthensäuren nur eine verhältnismäßig geringe Erhöhung der Leitfähigkeit des ursprünglichen Öles, wie sich aus den Werten des naphthensäurehaltigen Öles (Nr. 2 der Tabelle) ergibt. Nimmt man die spez. Leitfähigkeit des reinen Öls, was etwa der Wirklichkeit entsprechen dürfte, zu 10^{-12} bis 10^{-13} an, so ist durch den Naphthensäurezusatz die Leitfähigkeit maximal etwa um das 10-fache erhöht.

Dementsprechend wurde auch die spez. Leitfähigkeit $\kappa = 5,8 \cdot 10^{-11}$ eines anderen Mineralöls (Nr. 4 der Tabelle), das einen sehr zähflüssigen, braunschwarzen Erdöldestillationsrückstand darstellte, durch Herausnahme der darin enthaltenen, etwa 1,7 % betragenden Naphthensäuren nur auf $3,3 \cdot 10^{-11}$ erniedrigt.

Dagegen bewirken die Phenole im Anthracenöl, wie das Verhalten der phenolhaltigen bzw. von Phenolen befreiten Öle 6–8 zeigt, eine Erhöhung der an und für sich schon beträchtlichen spez. Leitfähigkeit ($\kappa = 4,5 \cdot 10^{-9}$) des kreosotfreien Anthracenöls um das 1000-fache.

Anthracenöl ist also selbst im entphenolierten Zustande ein wesentlich besserer Leiter als hochsiedendes Mineralschmieröl, dessen spez. Leitfähigkeit zwischen 10^{-11} und 10^{-13} bei etwa 18° liegt, ebenso wie z. B. das dem Anthracenöl chemisch nahestehende Benzol wesentlich besser leitet als das dem Mineralschmieröl chemisch näherstehende Benzin.

¹⁾ loc. cit.

Leitfähigkeitswerte.

Lfd. Nr.	Material	Temperatur ° C.	Ausschlag der Galvano- meter (mm beim Spiegel- galvanometer, Teilstriche beim gewöhnl. Galvanometer)	κ (spez. Leitfähig- keit)	Bemerkungen
1	Etwa 8 % Kalkseifen von Naphthensäuren (der Schmierölraffination) enthaltendes Mineral- schmieröl	18 22,5	79,5 mm 127 »	$6,6 \cdot 10^{-10}$ $1,0 \cdot 10^{-9}$	Die Probe ist zähflüssig. im Reagensglas braunrot gefärbt
2	Probe 1 durch Salzsäure zersetzt, mit Wasser ge- waschen, demnach nur noch die der Seifen- menge in Probe 1 äqui- valente Menge Naph- thensäuren enthaltend	18,0 18,4	1 mm 0,6 »	$8,3 \cdot 10^{-12}$ $5 \cdot 10^{-12}$	Die Probe ist nach der Herausnahme der Seifen wesentlich leichtflüssiger als Nr. 1
3	Probe 2 mit Lauge und darauf mit Wasser ge- waschen, mithin seifen- und naphthen- säurefreies Öl	17 18	0 mm 0 »	$< 10^{-12}$ $< 10^{-12}$	Die Probe ist leicht flüssiger und wesentlich heller (rötlichgelb) als Probe 1
4	Dunkler, zähflüssiger Erdölrückstand (Heizöl)	18	7 mm	$5,8 \cdot 10^{-11}$	Enthält 0,23 % freie organische Säure (Naph- thensäure) berechnet als SO_3 oder 1,7 % berechn. als Ölsäure
5	Probe 4 durch Aus- kochen mit Alkohol von den vorhandenen Naphthensäuren befreit	18,7	4 mm	$3,3 \cdot 10^{-11}$	Der alkoh. Auszug aus 47 g Öl verbrauchte 26,9 ccm $\frac{1}{10}$ Lauge, ent- sprechend der oben an- gegebenen Menge orga- nischer Säure
6	Anthracenöl, etwa 1,5 % Kreosot enthaltend	18	0,9 Galvano- meter- teilstriche	$4,7 \cdot 10^{-6}$	—
7	Öl 6 von Phenolen durch wäßrige, starke Kalilauge befreit	18 17,7	544,7 mm 539,3 »	$4,54 \cdot 10^{-9}$ $4,46 \cdot 10^{-9}$	Aus ca. 55 g Öl 6 wurden 0,813 g schwarze, dick- ölige, phenolartig riechende Stoffe abge- schieden
8	Probe 7 noch einmal mit wäßriger Lauge be- handelt	18	423 mm	$3,52 \cdot 10^{-9}$	Es wurden noch etwa 0,05 % Phenole aus Probe 7 herausgebracht. (Bei nochmaliger Behand- lung mit Lauge konnten noch 0,04 % Phenole ent- fernt werden)

Systematische Versuche über die Beeinflussung der Leitfähigkeit von obigen Ölen durch Gegenwart von Seifen und Naphthensäuren sollen in ähnlicher Weise, wie dies von mir für Zusätze von Alkohol und Essigsäure zum Benzin quantitativ verfolgt wurde¹⁾, bei späterer Gelegenheit ausgeführt werden, da sich bisher noch nicht die hierzu erforderliche Zeit fand. Immerhin dürften obige Versuche schon einen gewissen Beitrag zur grundsätzlichen Beantwortung der gestellten Fragen liefern.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeit schwerer Erdöl-Kohlenwasserstoffe wird durch Zusatz von Seifen der Naphthensäuren erheblich, durch Gegenwart der den Seifenzusätzen äquivalenten Menge Naphthensäuren nur wenig erhöht.

2. Phenole erhöhen die Leitfähigkeit von schweren Teerölen ebenfalls stark.

3. Schweres Teeröl hat auch im entphenolierten Zustand wesentlich größeres Leitvermögen als schwere Mineralöle, entsprechend dem ähnlichen Verhalten der Benzin- und Benzol-Kohlenwasserstoffe.

4. Die Beurteilung der im Vorstehenden zusammengefaßten Ergebnisse hat natürlich mit der Maßgabe zu erfolgen, daß es sich nicht um Proben von Kohlenwasserstoffölen handelt, die etwa wie das Hexan von Jaffé durch Potentialanlage auf einen idealen Zustand der Reinheit im elektrolytischen Sinne gebracht worden sind, sondern nur um Proben, welche im technischen Sinne — ihren Bezeichnungen entsprechend — den üblichen chemischen Reinheitsgrad solcher Proben besitzen.

Die beschriebenen Untersuchungen wurden im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Charlottenburg ausgeführt.

¹⁾ ebenda.

4. K. A. Hofmann und Kurt Höschele: Das Magnesiumchlorid als Mineralisator. II.: Das Urancerblau und das Wesen der konstitutiven Färbung. Das Magnesiarot und das Magnesiagrün.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laborator. der Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 29. Dezember 1914.)

Wir haben schon früher¹⁾ über Versuche berichtet, aus denen hervorgeht, daß geschmolzenes, wasserfreies Magnesiumchlorid für viele anorganische Oxyde ein vortreffliches Krystallisationsmittel ist.

Außer der Herstellung krystallisierter Eisenspinelle gelang uns insbesondere die Gewinnung schön krystallisierter Oxyde und Oxychloride der seltenen Erden, deren Absorptionsspektren im reflektierten Licht wir bestimmten.

Auch wiesen wir darauf hin, daß unter allen Oxyden das Cerdioxyd auffällt durch den prächtigen Glanz seiner farblosen, regulären Krystalle, die bei oberflächlicher Betrachtung an Diamanten erinnern.

Wir haben nun diese Untersuchung fortgesetzt und berichten im Folgenden über diese neueren Ergebnisse, soweit sie allgemeineres Interesse bieten können.

Zunächst fanden wir, daß ähnlich wie das Praseodymoxyd auch das Uranoxyd mit dem Cerdioxyd zusammen krystallisiert und diesem eine auffallende dunkelblaue Färbung erteilt.

Urancerblau.

Erhitzt man ein trocknes Gemisch von 5 Tln. Cerosulfat und 2 Tln. Uranylsulfat mit überschüssigem, wasserfreiem Magnesiumchlorid im bedeckten Porzellantiegel mit starkem Teklubrenner im Hempelofen 15 Stunden lang, so wirken die wasserdampfhaltigen Flammengase infolge des beschränkten Zutrittes langsam hydrolysierend auf das Chloridgemisch und man erhält neben glänzenden Periklaskrystallen (kryst. MgO) ein dunkelblaues, aus Würfelchen bestehendes Doppeloxyd von Cerdioxyd mit Urandioxyd, das durch Schlämmen mit 10-prozentiger Salzsäure von der Magnesia und von dem bisweilen mitauftretenden, spezifisch schwereren Urandioxyd befreit wird.

Die dunkelblauen, im reflektierten Licht stark glänzenden, undurchsichtigen, meist würfelig ausgebildeten Kryställchen sind gegen Laugen und Säuren recht beständig, werden aber beim Abrauchen mit 60-proz. Schwefelsäure in die Sulfate übergeführt.

¹⁾ B. 47, 238 [1914].

Wie die quantitative Analyse ergab, wechselt das Verhältniß von Cerdioxyd zu Urandioxyd auch bei völlig einheitlich erscheinenden Präparaten je nach den speziellsten Entstehungsbedingungen nicht unerheblich, bleibt aber doch nahe an der Beziehung $\text{CeO}_2 : \text{UO}_2 = 2:1$.

Gefunden in 0.5980 g der reinsten Substanz, außer Spuren von Magnesia, 0.3412 g CeO_2 und 0.2518 g UO_2 , woraus sich das Verhältniß $\text{CeO}_2 : \text{UO}_2$ zu 2.1:1 ergibt.

Man darf zwar eine wahrscheinlich beschränkte Mischbarkeit des regulär krystallisierenden Cerdioxydes mit dem gleichfalls regulär krystallisierenden Urandioxyd für möglich halten, zumal da das vierwertige Uran auch sonst den vierwertigen Erdelementen auffallend ähnlich ist, wie sich namentlich aus der Fällbarkeit¹⁾ mit Oxalsäure ergibt, doch sprechen auch gewichtige Gründe für das Vorliegen einer chemischen Bindung im engeren Sinne des Wortes.

Hier fällt besonders die tiefblaue Farbe auf, die weder dem Cerdioxyd noch dem Urandioxyd eigen ist; denn Cerdioxyd liefert nur bei sehr hohen Temperaturen und bei Wasserausschluß durch Reduktion ein unbeständiges, blaues Oxyduloxyd, unter den hier gewählten Bedingungen aber immer nur farbloses Dioxyd, und Urandioxyd erscheint in feiner Verteilung rotbraun.

Daß unsere Präparate UO_2 und nicht etwa U_3O_8 enthalten, ergibt sich daraus, daß sie beim Rösten an der Luft langsam eine Gewichtszunahme erfahren, die dem Übergang von UO_2 in U_3O_8 entspricht, sowie daraus, daß höhere Uranoxyde unter der Magnesiumchlorid-Schmelze reines Urandioxyd liefern.

Um dieses besonders schön krystallisiert zu erhalten, schmilzt man 5 Tle. Natriumuranat mit 20 Tln. wasserfreiem Magnesiumchlorid unter den vorhin angegebenen Bedingungen. Die glänzend schwarzen Würfel lassen sich wegen ihrer Beständigkeit gegen verdünnte Säuren und wegen ihres sehr hohen spezifischen Gewichtes (D nahezu = 11) leicht isolieren. Die Analyse ergab, daß sie aus völlig reinem UO_2 bestehen.

0.9495 g Substanz mit Schwefelsäure (60-proz.) abgeraucht und wie üblich als Uranoxysulfid gefällt, lieferten beim Glühen an der Luft 0.9875 g U_3O_8 statt berechnet 0.9881 g U_3O_8 .

Von rauchender Salzsäure in der Hitze wird unser Präparat langsam zu grünem Uranosalz gelöst. Beim Rösten an der Luft erfolgt allmählicher, aber vollkommener Übergang in U_3O_8 , denn dieselben 0.9495 g Substanz gaben²⁾ im schräg gestellten Porzellantiegel auf dem Toklubrenner nach 6 Stunden 0.9862 g U_3O_8 statt 0.9881 g U_3O_8 .

¹⁾ s. Kohlschütter und Rossi, B. 34, 1472 [1901].

²⁾ Vor dem später ausgeführten Abrauchen mit Schwefelsäure.

Gegen 3-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur wirkt dieses UO_2 ähnlich seiner Cerdioxydverbindung gut katalysierend, ohne sich sichtbar zu ändern.

Abgesehen von der bekannten Fähigkeit, seltene Erden, zumal Praseodymoxyd zu lösen und dem hier beschriebenen Verhalten gegen Urancioxyd, schließt das Cerdioxyd die sonst üblichen Färbungsmittel meistens aus. Z. B. konnten wir durch Zusätze von Chrom-, Kobalt-, Eisen-, Molybdän-, Titan-, Vanadinsalzen keine auffallend gefärbten Produkte erhalten.

Besonders eigenartig erscheint uns das Verhalten des vierwertigen Cers gegen das vierwertige Uran deshalb, weil es uns gelang, aus wäßrigen Lösungen eine gleichfalls tiefblau gefärbte Verbindung der beiden hydratischen Oxyde darzustellen.

Fällt man nämlich die mäßig verdünnte, wäßrige Lösung von 30 g Uranylнитrat und 45 g Ceronitrat (purissimum, frei von anderen seltenen Erden) mit überschüssigem Ammoniak oder auch mit verdünnter Kalilauge, so erhält man zunächst eine lehmgelbe, gequollene Masse, die nach 10—20 Minuten in eine viel dichtere, sich rasch absetzende, pulvrige, tiefblaue Fällung übergeht. Offenbar wirkt hier das zunächst ausfallende farblose Cerhydroxyd auf das gleichzeitig gefällte gelbe Ammonium- oder Kaliumuranat reduzierend, und die beiden Dioxyde vereinigen sich dann zu dem tiefblauen Doppeloxyd, das, abgesehen von seinem Wassergehalt, dem vorhin aus der Magnesiumchloridschmelze erzielten Produkt entspricht.

Daß hierbei eine Reduktion des Uranioxyds zum Uranooxyd eintritt, folgt daraus, daß Cerammoniumnitrat mit vierwertigem Cer und Uranylнитrat mit Lauge oder Ammoniak nur gelbe Niederschläge geben, die aber durch Zusatz starker Reduktionsmittel, wie Hydrazinhydrat, gleichfalls tiefblau werden.

Auch muß in dem tiefblauen Oxyd eine Verbindung, nicht eine einfache Mischung vorliegen, denn Cerosalz allein gibt bei alkalischer Fällung nur farbloses Cerhydroxyd, das durch teilweise Oxydation allmählich in ein trübe schwach bräunlich-violettes, mißfarbenes Oxyduloxyd übergeht, und Uranosalze werden durch Ammoniak oder Alkalien in rotbraunen Flocken abgeschieden.

Die Isolierung der blauen Verbindung gelingt ziemlich befriedigend durch Sättigen der überstehenden Flüssigkeit mit Kohlensäure, Abdekantieren, Übergießen mit 3-proz. Ammoniak und abermaliges Einleiten von Kohlensäure, bis das überschüssige Uranooxyd als gelbes Uran-ammonium doppelcarbonat ausgezogen ist.

Doch muß diese Operation möglichst rasch ausgeführt werden, denn bei ca. 8-tägiger Behandlung mit der Ammoniumbicarbonatlösung

zerfällt die blaue Verbindung und schließlich hinterbleibt nur das farblose Cero-ammonium-carbonat, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$, in Gestalt von doppeltbrechenden, lanzettförmigen Kryställchen.

Unter Beachtung dieses Umstandes erhielten wir auch bei einem Überschuß an Uransalz über das vorhin angegebene Verhältnis nach Aussehen, Verhalten und Zusammensetzung gut übereinstimmende Präparate als dunkelblaue, undeutlich krystalline Pulver.

Gegen verdünnte Alkalien ist das Urancerblau, wie die Darstellung lehrt, beständig; von Säuren, auch verdünnten, wird es bald gelöst.

Der Cergehalt wurde titrimetrisch zu 53.81% und 53.61% CeO_2 , durch Oxalsäurefällung aus der mit Bromwasser oxydierten Lösung zu 51.23% und 51.20% CeO_2 gefunden; dies gibt im Mittel 52.46% CeO_2 .

Das Uran wurde aus den Filtraten der Oxalsäurefällungen mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und als UO_2 gewogen: 42.13% UO_2 , 42.39% UO_2 , 41.99% UO_2 , also im Mittel 42.17% UO_2 .

Die Wasserbestimmung gab aus dem Gewichtsverlust beim Erhitzen 4.88% H_2O , durch Wägung des Wassers 4.97% H_2O , also im Mittel 4.93% H_2O . Dieses Wasser entweicht nicht im Vakuum über Phosphorpentoxyd, denn diese Präparate waren vor der Analyse im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

$\text{UO}_2(\text{CeO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. CeO_2 52.92, UO_2 41.55, H_2O 5.53.

Gef. » 52.46, » 42.17, » 4.93.

Obwohl diese Analyse eine gewisse Willkür einschließt, insofern als der Reinigungsprozeß, wie vorhin angegeben wurde, zeitlich beschränkt werden mußte, möchten wir dieses Doppeloxyd doch lieber für eine chemische Verbindung als für eine feste Lösung oder isomorphe Mischung ansehen, weil die tiefblaue Farbe eine abnorme, das heißt von der der Komponenten gründlich verschiedene ist und demgemäß eine konstitutive sein muß. Da ferner das aus der Magnesiumchloridschmelze erhaltene wasserfreie Produkt fast dieselbe Farbe aufweist und annähernd das gleiche Verhältnis von CeO_2 zu UO_2 ergibt, wird man auch dieses als Verbindung ansehen dürfen.

Weil das Urancerblau beim Lösen in Säuren, nach längerer Zeit auch in der mit Kohlensäure gesättigten Ammoniumbicarbonatlösung, in Cerosalz und Uranylsalz zerfällt, könnte man ihm auch die Formel eines Cerouranates, $\text{UO}_3 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, zuschreiben, doch spricht hiergegen zunächst die Übereinstimmung mit dem aus der Magnesiumchloridschmelze erhaltenen Blau, das nur vierwertiges Cer und vierwertiges Uran enthält, sowie die verhältnismäßig lange Dauer seiner Entstehung bei der Fällung der gemischten Cero-Uranylsalzlösung mit Alkali. Wie schon oben erwähnt, fällt zuerst ein lehmgelber Niederschlag, offenbar ein Uranat, aus und erst nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde vollzieht

sich der Übergang nach Blau. Demgemäß kann dieses kein Uranat sein, sondern es ist aus einem solchen durch nachträgliche Umlagerung hervorgegangen und eine solche kann bei der einfachen Zusammensetzung des Körpers nur in einer Auswechselung der Oxydationsstufe zwischen dem Cer und Uran bestehen.

Es lag nahe, zu versuchen, Analoge zu dem Ceruranblau herzustellen, indem man an Stelle der Uransäure andere reduzierbare Säuren, z. B. Molybdän-, Wolfram-, Vanadin-, Niobsäure oder Titansäure einführte. Doch gelang es in keinem Falle, eine ähnliche Wirkung zu erzielen, wie mit der Uransäure. Selbst aus Ammoniumvanadinat und Cernitrat fällt durch Ammoniak nur ein trüber, violettbrauner Niederschlag. Bringt man diese beiden Salze im Verhältnis von 9:2 in wäßriger Lösung zusammen, so erhält man bernsteingelbe, rhombenförmige Platten mit lebhaftem Oberflächenglanz und starken Polarisationsfarben. Da aber die Analyse ein sehr kompliziertes Zahlenverhältnis von etwa $\text{Ce}_1\text{V}_9(\text{NH}_3)_6\text{O}_m\text{H}_n$ ergab und die Farbe nicht auffällig war, verzichteten wir auf die nähere Untersuchung.

Fügt man zu einer Lösung von 10 g Cernitrat in 150 ccm Wasser langsam 20 g Ammoniummolybdat in 200 g Wasser, so bilden sich schöne, orangegelbe Nadeln eines komplexen Cerimolybdates, $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, die alkalische Permanganatlösung reduzieren. Aber alle diese Präparate zeigen auch nach Zusatz von Alkalien keine Analogie zu dem Urancerblau.

Am nächsten steht diesem das allerdings nur schwach rötlich-violett gefärbte Cerocerihydroxyd¹⁾ und das hieraus im Vakuum oder aus Cerioxyd durch Glühen in Wasserstoff bereitete wasserfreie, dunkelblaue, intermediäre Oxyd Ce_4O_7 , doch sind diese Produkte im Gegensatz zu dem Urancerblau an der Luft leicht oxydierbar.

Über das Wesen der Farbe des Urancerblau gelangen wir zu derselben Auffassung, die der eine von uns schon früher²⁾ gelegentlich seiner Untersuchungen über die blauen Ferriferrocyanide äußerte und die sich folgendermaßen verallgemeinern läßt.

Um konstitutive Färbung zu erzeugen, das heißt solche, die sich nicht durch Addition der Einzelfarben der Komponenten ergibt, sondern erst bei der Vereinigung unerwartet hervortritt, ist es erforderlich, daß die Verteilung des Oxydationszustandes innerhalb des Moleküls unter dem Antrieb gewisser Lichtarten wechseln kann, um so die Lichtabsorption und damit die Färbung zu bewirken.

Dieser Fall tritt in der anorganischen Chemie am häufigsten dann ein, wenn dasselbe Element in mehreren Oxydationsstufen im

¹⁾ cf. Handbuch von Abegg, III, 1, S. 211 ff. ²⁾ A. 342, 373 [1905].

Molekül verkettet wird. Beispiele hierfür sind die das Licht vollkommen absorbierenden und deshalb tief schwarzen Eisenoxyduloxyde, die das gelbe Licht zumeist absorbierenden und deshalb blauen bis violetten Ferrisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure, die aus teilweise oxydiertem Ferrophosphat bestehenden blauen Vivianite, die Eisentinten, die Mennige, das blaue Molybdänoxyd, Mo_2O_8 , das analoge blaue Wolframoxyd, W_2O_8 , die entsprechenden Wolframbronzen, die von A. Werner¹⁾ untersuchten Verbindungen mit zwei- und vierwertigem Platin, das Schwefeloxyd, S_2O_3 , vielleicht auch das Ultramarin, das grünblaue N_2O_3 , das tiefrotbraune Bi_2O_4 , das als schwarze Porzellanfarbe dienende U_3O_8 und auch das oben erwähnte blaue Cerocerioxyd.

Wesentliche Bedingung dafür, daß Färbung eintritt, ist dabei die, daß die um den Oxydationszustand konkurrierenden Atome bis auf ihre verschiedene Valenzbetätigung gleichartig gebunden sind, damit der Wechsel der Oxydationsstufe unter dem Antrieb des Lichtes leicht in einen wie im andern Sinne erfolgen kann.

Sind die Träger des allenfalls auswechselbaren Oxydationszustandes verschiedene Atome, so wird in den meisten Fällen die Energie der Lichtschwingungen nicht ausreichen, um den Wechsel zustande zu bringen, weil verschiedenartige Atome in der Regel ein zu sehr verschiedenes Oxydations- bzw. Reduktionspotential zeigen. Doch kennt man auch hier Beispiele, wie das intensiv rotbraune Cuprisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, die feurig rubinrote Lösung von Tellur in rauchender Schwefelsäure, die tiefgrüne Lösung von Selen in der gleichen Säure.

Auch bei unserm Urancerblau kann ein oszillierender Wechsel der Oxydationsstufe erfolgen nach dem Schema $\text{Ce}^4\text{Ce}^4\text{O}_6\text{U}^4 \rightleftharpoons \text{Ce}^3\text{Ce}^3\text{O}_6\text{U}^6$, wobei die Zahl der Ceratome gerade hinreicht, um innerhalb des Moleküls den Wechsel von vierwertigem zu sechswertigem Uran zu ermöglichen. Andeutungen zu einer derartigen Anschauung vom Wesen der konstitutiven Färbungen finden sich übrigens schon in der vorhin zitierten Arbeit von A. Werner, wo er auf die Farbenanalogie gewisser Platoso-Platineoxalsäuren mit den Chinhydrone und den Wolframbronzen hinweist, die auch durch Zusammenlagerung von Wolframat- und Wolframitmolekülen entstehen und sich durch Farbenreichtum auszeichnen.

Magnesiumrot und Magnesiumgrün.

Schon Berzelius zeigte, daß Magnesia beim Glühen mit Kobaltsalzen eine rosa Farbe annimmt, und J. A. Hedvall²⁾ brachte diese

¹⁾ Z. a. Ch. 12, 53.

²⁾ Z. a. Ch. 86, 296.

amorphen Pulver durch Schmelzen mit Kaliumchlorid bei Temperaturen über 1100° zum Krystallisieren. Er erhielt rosa- bis rubinrote Würfeloktaeder und schloß auf das Vorliegen von Mischkrystallen aus MgO und CoO .

Wir haben schon vor der Veröffentlichung von Hedvall diese Mischkrystalle mit Hilfe der Magnesiumchloridschmelze bei niedrigeren Temperaturen erhalten. Schmilzt man wasserfreies Kobaltsulfat mit trockenem Magnesiumchlorid im bedeckten Porzellantiegel bei ca. 800° , so erhält man prächtig rosenrote Oktaeder und Kombinationen von Oktaeder und Würfel, deren Analyse 13.54 % CoO , 86.52 % MgO bzw. 13.60 % CoO , 86.65 % MgO aufwies.

Außerdem sublimiert ein Teil des Kobalts als wasserfreies Chlorür in schön blauen Blättern an den Deckel des Tiegels. Man kann so durch rasches Erhitzen gut die Hälfte des Kobalts wegsublimieren und in einer Platinretorte bleibt fast gar kein Kobalt mehr im Rückstande. Je mehr aber die feuchten Flammengase durch den porösen Tiegel oder durch die Fugen zwischen Tiegel und Deckel eindringen können, um so weiter schreitet die Hydrolyse vor, und damit sinkt die Ausbeute an Chlorür und steigt die Ausbeute an den rosenroten Oxydkrystallen.

Mischt man vorher das Kobaltsalz mit Magnesia und schmilzt dann mit Magnesiumchlorid, so erhält man gleichfalls einheitliche Würfeloktaeder von hellerer Rosafarbe, deren Gehalt an Kobaltoxydul beliebig variiert werden kann.

Tritt während der Schmelze Luft in den Tiegel, so entstehen oben glänzende, fast schwarze, an den Kanten rötlich durchscheinende, oktaedrische Krystalle, die von Säuren weit weniger angegriffen werden als die rosenroten.

Auch das Nickeloxydul, das ja in der Natur als regulär krystallisierter Bunsenit vorkommt, bildet mit dem regulär krystallisierten Magnesiumoxyd (Periklas) Mischkrystalle.

Aus Schmelzen von 5 g kobaltfreiem Nickelsulfat und 20 g Magnesiumchlorid entstehen schön hellgrüne, nicht doppeltbrechende, stark glänzende Oktaeder, die oft Würfelkombinationen zeigen und bis zu 55 % NiO auf 45 % MgO enthalten. Auch hier kann man, wie beim Kobalt, durch rasches Erhitzen und Ausschließen der Flammengase fast die Hälfte des Nickels als Nickelchlorür in glänzend gelben Flittern wegsublimieren, während bei erhöhtem Zutritt der feuchten Flammengase die Ausbeute an den grünen Oxydkrystallen wächst.

Mischt man vor der Schmelze dem Nickelsulfat Magnesia zu, so kann man auch hier einheitliche Krystalle von 7.22 % NiO , 92.35 %

MgO, 11.11 % NiO, 88.32 % MgO u. s. f. erhalten, wobei aber die Farbe sehr blaßgrün erscheint, wie denn naturgemäß das Nickeloxydul im Vergleich zum Kobaltoxydul eine weit geringere Färbekraft besitzt.

Zu viel komplizierteren Verhältnissen führen Mangansalze in der Magnesiumchloridschmelze.

Wahrscheinlich entstehen auch hier zunächst Mischkrystalle aus MgO (Periklas) mit dem gleichfalls regulären MnO (Manganosit), denn die am Boden des Tiegels sitzenden weingelben Oktaeder enthalten Manganoxxydul und Magnesia. Sie konnten aber nicht in genügender Menge rein erhalten werden, weil selbst bei geschlossenem Tiegel von oben her eine Oxydation einsetzt, die zur Bildung glänzend braunschwarzer tetragonaler Krystalle von pyramidal oktaederähnlichem Habitus führt. Zwar schwankt in diesen mit der Stärke des Luftzutritts der Mangangehalt von 40 % bis zu 61 % Mn, doch ließ sich an den best ausgebildeten Krystallen die Zugehörigkeit zum tetragonalen Hausmannit $\text{MnO}_4 \cdot \text{Mn}_2$ bezw. $\text{MnO}_2 \cdot 2 \text{MnO}$ feststellen.

Die Analyse ergab 42.54 % Mn und 22.06 % Mg mit einem jodometrisch bestimmbaren Sauerstoff von 8.5 %, was mit der Formel $\text{MnO}_4 \cdot \text{Mg}$ (Mn $\frac{2}{5}$, Mg $\frac{3}{5}$), für die 42.77 % Mn, 21.60 % Mg und 8.7 % O folgen, gut übereinstimmt.

v. Groth¹⁾ hat schon auf die Analogie zwischen dem Hausmannit und dem von Rousseau dargestellten Calciummanganit, $\text{MnO}_4 \text{Ca}_2$, hingewiesen und er faßt den Hausmannit als das Mangansalz der *ortho*-manganigen Säure auf. Dann ist es ganz natürlich, daß in dem uns vorliegenden Falle das zweiwertige Mangan teilweise durch Magnesium ersetzt wird.

Zum Schluß sei noch die von uns vielfach gemachte Beobachtung erwähnt, daß viele auch ganz schwach basische Oxyde aus den Magnesiumchlorid-Schmelzen heraus sublimieren bezw. destillieren, also das viel stärker basische Oxyd des Magnesiums austreiben.

Bekannt ist die quantitative Überführung von Magnesiumchlorid in Magnesiumoxyd beim Eindampfen und Erhitzen mit Quecksilberoxyd und man führt diese analytisch wichtige Tatsache auf die äußerst geringe Dissoziation des Quecksilberchlorids zurück.

Ebenso wird auch in den uns vorliegenden Fällen ein flüchtiges Chlorid infolge des Wasserausschlusses undissoziiierbar sein und demgemäß der basischen Einwirkung der Magnesia entgehen.

Außer den Oxyden von Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Beryllium, Chrom, Vanadin werden und zwar fast restlos als Chloride verdampft

¹⁾ Siehe Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien [1889], S. 56.

Zinkoxyd, Kupferoxyd, Zinndioxyd. Vielleicht läßt sich diese Beobachtung für die Aufbereitung oxydischer Erze nutzbar machen.

Die Versuche über die Wirkungen von geschmolzenem Magnesiumchlorid namentlich auf Silicate werden fortgesetzt.

5. H. Pauly und K. Lockemann: Bildungsweisen der Monophenolketone und eine neue Synthese der Benzotetrone.

(Eingegangen am 4. Januar 1915.)

Die im Dezemberheft erschienene Mitteilung von O. N. Witt und O. Braun¹⁾ »Über Umlagerungen in der Gruppe der Acetonaphthole« veranlaßt uns, einiges aus unseren Notizen über die Bildung von Acetonaphtholen bei der Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Phenol bekannt zu geben.

Es ist unerklärlich, daß es Nencki im Verein mit seinen Mitarbeitern nicht gelungen ist²⁾, bei dieser Reaktion kern-acetylierte Verbindungen zu erhalten, nachdem er aus Dioxy- und Trioxyphenolen mit Eisessig und Chlorzink und andererseits aus Phenol selbst mit höheren Homologen der Essigsäure die verschiedensten Phenolketone dargestellt hatte. Denn die beiden theoretisch zu erwartenden isomeren *o*- und *p*-Oxy-acetophenone kann man ohne jede Schwierigkeit aus dem Reaktionsgemisch in einer Ausbeute von etwa 5 bzw. 11 % der Theorie abscheiden. Daß die *para*-Verbindung dabei auftrete, geben zwar schon Michael und Palmer an, doch versieht Beilstein eine diesbezügliche, registrierende Bemerkung in seinem Handbuche³⁾ mit einem Fragezeichen, offenbar, weil ihm ihre Mitteilung in Widerspruch zu Nenckis negativem Ergebnis zu stehen schien, und dann auch wohl, weil sie die unrichtige Angabe machen, ihr Produkt sei unlöslich in heißem Wasser, während es tatsächlich genügend löslich ist, um es daraus umkrystallisieren zu können. Wir haben jedenfalls die Gleichheit des aus Phenol, Eisessig und Chlorzink erhältlichen Produktes mit dem echten *p*-Oxy-acetophenon völlig sichergestellt.

Interessiert hat uns die Bemerkung von O. N. Witt und O. Braun, daß ein Zusatz von Essigsäureanhydrid zu dem Gemisch von Naphthol, Eisessig und Chlorzink die Ausbeute an *o*-Acetonaphthol erhöhe, weil wir fanden, daß ein solcher Zusatz bei den Versuchen mit Phenol eher ein etwas weniger günstiges Ergebnis hat. Da bei

¹⁾ B. 47, 3216 [1914]. ²⁾ J. pr. [2] 23, 546 [1881]. ³⁾ Bd III, 134.

ihren Versuchen Naphtholacetat nebenher auftritt, so schließen die genannten Forscher daraus, daß der *C*-Acetylierung die *O*-Acetylierung vorangehe. Wir können uns für den Fall des Phenols dieser Ansicht nicht anschließen, weil auch fertiggebildetes Phenolacetat, entweder für sich oder in Eisessig- oder Essigsäureanhydrid-Lösung mit Chlorzink erhitzt zu einer Vermehrung der Ausbeute an Umlagerungsprodukten gegenüber reinem Eisessig nicht führt. Ebenso wenig hatte ein mehrstündiges Erhitzen des Phenolacetats auf hohe Temperatur (260°) in Gegenwart von Salmiak oder Chlorwasserstoff als Katalysator eine bessere Wirkung. Allerdings wandelt sich Phenolacetat durch Aluminiumchlorid mit 30% (der Theorie?) in *o*-Acetophenon neben der *para*-Verbindung um¹⁾, doch beweist dies wenig, weil bekanntlich Aluminiumchlorid neben der kondensierenden auch eine stark spaltende Wirkung zu äußern pflegt.

Dagegen zeigte sich, daß ein Zusatz von Acetylchlorid statt des Essigsäureanhydrids stark steigernd auf die Ausbeute der *para*-Verbindung wirkt, was in Einklang steht mit der Tatsache, daß das *p*-Oxyacetophenon leicht erhalten wird, wenn man auf Phenol Acetylchlorid in Gegenwart von Eisenchlorid oder Chlorzink einwirken läßt (Nencki, Eijkman). Bei diesen Versuchen mit Acetylchlorid kann man deutlich erkennen, daß eine Erscheinung, die sich auch bei denen mit Chlorzink und Eisessig allein zeigt, nämlich eine intensive Gelbfärbung, keine zufällige, sondern mit der Bildung von Zwischenprodukten eng zusammenhängende ist. Denn sie tritt in Gegenwart von Acetylchlorid schon bei Handwärme auf. An der Bildung dieser gelben Zwischenkörper ist das Chlorzink wesentlich beteiligt. Uns scheint in allen Fällen das wahre Zwischenprodukt bei diesen Synthesen weniger der Ester, als eine metallorganische Verbindung zu sein, wie man sie auch bei der Reaktion von Friedel und Crafts annimmt.

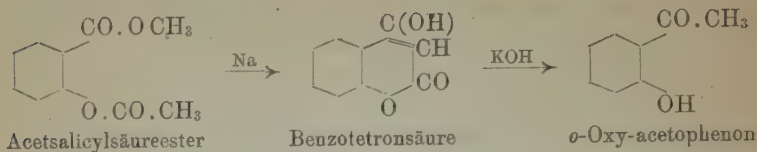
Im Anschluß hieran sei eine neue Synthese der von R. Anschütz²⁾ zuerst dargestellten Benzotetrensäure mitgeteilt, weil sie für die präparative Darstellung von *o*-Oxyacetophenon Bedeutung hat. Nach R. Anschütz und Scholl³⁾ erleidet diese Säure nämlich zu 80% die Ketonspaltung in Kohlensäure und das Orthophenolketon, wenn man sie mit Alkali auf 180° erhitzt. Wird also die Benzotetrensäure leichter, als bisher zugänglich, so gilt das Gleiche auch von dem *o*-Oxyacetophenon. Benzotetrensäure bildet sich nun mit annähernd 55% der theoretischen Ausbeute, wenn man Acetyl-salicylsäure-ester mit Natrium bei 165—175° behandelt, wobei unter intramole-

¹⁾ Fries und Zahn, B. 43, 215 [1910].

²⁾ B. 36, 463 [1903]; A. 367, 196 ff. [1909].

³⁾ A. 379, 336 [1911].

kularer Kondensation Alkohol austritt. Die neue Darstellungsweise des *o*-Oxy-acetophenons vollzieht sich somit nach dem leicht verständlichen Schema:



Die Ringkondensation der Acylsalicyl ester scheint verallgemeinerbar zu sein.

Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Phenol.

70 g Phenol, 100 g wasserfreier Eisessig und 100 g Chlorzink wurden geschmolzen und gelöst, und das Gemisch, das sich alsbald intensiv gelb färbt, anderthalb Stunden lang auf dem Drahtnetz gelinde gekocht. Darauf wurde unveränderter Eisessig abdestilliert, bis das Thermometer 150° zeigte, und der schwarzrote, dickflüssige Kolbeninhalt heiß auf fast kochendes Wasser (2½–3 l) gegossen. Man destillierte dann letzteres solange ab, bis kein Öl mehr mit überging.

Das in der Vorlage befindliche, durch Aussalzen und Ausschütteln mit Benzol gesammelte Öl ist ein Gemisch aus Phenol-acetat und *o*-Oxy-acetophenon. Bei Verarbeitung mehrerer Portionen wurde es im Vakuum fraktioniert, im kleinen erfolgte die Trennung durch Überführung in die moosgrüne Blättchen (aus Benzol) bildende Kupferverbindung.

Zu diesem Zwecke wurde das Öl in dem gleichen Volumen einer 20-proz. Natronlauge gelöst, und die Lösung in eine gesättigte Kupferacetatlösung eingetragen. Die Kupferverbindung enthält gebundene Essigsäure. Ihr Kupfergehalt weist auf eine Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2$, cu. ac hin.

0.3091 g Sbst.: 0.0561 g CuO. — 0.5579 g Sbst.: 0.1015 g CuO.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2$, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2$. cu. Ber. Cu 14.04. Gef. Cu 14.50, 14.54.

Aus dem Salz in Freiheit gesetztes Öl zeigte unter Luftdruck den Sdp. 213–214° des *o*-Acetophenols. Über den Geruch dieses Körpers enthält die Literatur falsche Angaben. Nur unreines Öl riecht fäkalartig, der Geruch der reinen Verbindung erinnert zugleich an den des Salicylaldehyds und, wie auch R. Anschütz und Scholl angeben, an den des Acetophenons. In hoher Verdünnung ist er angenehm blumig.

Zur weiteren Identifizierung wurden das bekannte Phenylhydrazon, Schmp. 107–108° (ber. N 12.39, gef. N 12.54) und das Semicarbazon, weiße Nadeln vom Schmp. 209–210° (ber. N 21.76, gef. N 21.8) dargestellt.

In dem wäßrigen Rückstand von der Destillation findet sich das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige *p*-Oxy-acetophenon vor. Man isoliert es durch Aussalzen aus der zunächst heiß von der Hauptmenge, dann kalt von dem Rest der ausfallenden farbigen Harze getrennten Lösung. Die Verbindung kommt so sehr schön rein heraus. Sie kann dann entweder durch Destillation unter sehr niederem Drucke, Sdp. 147–148° unter 3 mm, oder durch Krystallisation aus Benzol unter Zusatz von wenig hochsiedendem Ligroin oder auch aus Wasser weiter gereinigt werden. Farblose, bei 108° schmelzende Nadeln. Weitere Identifizierung durch Überführung in das bei 198–199° schmelzende Semicarbazon, das bei 143° schmelzende Oxim, und das *p*-Oxy-benzalacetophenon, grünliche Nadeln vom Schmp. 173°, gewonnen durch Kondensation mit Benzaldehyd nach Kostanecki und Tambor.

Benzotetrone (Oxy-cumarin).

In 100 g, im Ölbade in einem offenen Gefäß auf 165° erhitzten reinen Acetyl-salicylsäure-methylester wurden 12 g Natrium in dünnen Scheiben in dem Maße, als sie sich auflösten, eingetragen, wobei nur darauf zu achten ist, daß die Stücke sofort untergetaucht und verteilt werden, und daß die Temperatur 175° nicht übersteigt, aber auch nicht unter 160° fällt. Es beginnt sofort die Ausscheidung einer braungefärbten Natriumverbindung, und zum Schlusse wird die Masse ganz fest und trocken. In diesem Augenblicke führt die Eintragung des Restes Natrium leicht zu Überhitzung und schließlich Verkohlungs; man kann das aber leicht durch rechtzeitiges Eintauchen des Gefäßes in bereitstehendes kaltes Paraffin verhindern. Die harte, zähe Masse wird darauf unter hochsiedendem Benzin verrieben und nach dessen Entfernung in Mineralsäure eingetragen, wodurch die entstandene Benzotetrone sich alsbald in Blättchen abscheidet. Sie zeigte nach dem Umlösen aus 70-prozentigem Alkohol den richtigen Schmp. 206° und war frei von Salicylsäure. Erhalten 43–44 g.

0.2037 g Subst.: 0.4961 g CO₂, 0.0675 g H₂O.

C₉H₆O₃. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.42, » 3.68.

In wäßrigem Natriumnitrit löst sich die Verbindung mit schwarzblauer Farbe; beim Versetzen mit Säure scheidet sich eine gelbliche Nadeln bildende Nitrosoverbindung ab, ausgestattet mit den sehr charakteristischen von R. Anschütz¹⁾ beschriebenen Eigenschaften, aus. Aus einer heißen, wäßrigen Lösung der Benzotetrone fällt Formalin sofort die auch in kochendem Wasser kaum sich lösende,

¹⁾ I. c.

über 260° schmelzende Methylenverbindung. Mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung gekocht entwickelt die Säure Cumaringeruch usw.

Kondensation von Phenylacetyl-salicylsäure-methylester mit Natrium.

Diese noch unbekannte Acylverbindung des Gaultheriaöls gewannen wir durch sechstündiges Kochen äquimolarer Mengen von Gaultheriaöl, Phenyl-essigsäure und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einem Fraktionskolben, der ein Abdestillieren der allmählich frei werdenden Essigsäure gestattete, in einer Ausbeute von über 60% der Theorie. Der Ester siedet unter 2 mm Druck von 166—168° und erstarrt in der Vorlage zu einer sich gegen 50° verflüssigenden, strahligen Masse. Bei der Verseifung zerfällt er glatt in Salicylsäure und Phenyl-essigsäure.

Die Kondensation mit Natrium geschah bei 160—165° und nahm den gleichen Verlauf, wie bei dem Acetylerster. Die durch Mineralsäure aus der Natriumverbindung abgeschiedene feste Substanz schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei 236°. Ihre Analyse stimmte auf die Formel der Phenyl-benzotetronsäure.

0.1163 g Sbst.: 0.3223 g CO₂, 0.0434 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75.67, H 4.20.

Gef. » 75.59, » 4.18.

Der Körper besitzt gleich der Benzotetronsäure Säure-Eigenschaften. Er gibt in heißer alkoholischer Lösung gelbrote Färbung mit Eisenchlorid. Mit Natriumnitrit reagiert er dagegen nicht.

6. C. Harries und Reinhold Haarmann:

Über das Verhalten der Phenole bzw. Phenoläther mit ungesättigter Seitenkette gegen Ozon.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 4. Januar 1915.)

Geschichtliches.

Von C. Harries.

Bekanntlich hat schon Schoenbein¹⁾ gezeigt, daß Äthylen zu Formaldehyd und Ameisensäure durch Ozon oxydiert wird. Analog läßt sich Isoeugenol, wie die französischen Chemiker Otto²⁾ und Verley fanden, mit Ozon in Vanillin umwandeln. Da die spätere

¹⁾ J. pr. [1] 66, 282 [1855].

²⁾ Otto, A. ch. [7] 13, 120 [1898]; Trillat, C. r. 133, 823 [1901].

Entwicklung letzterer Erfindung weiteren Kreisen nicht bekannt sein dürfte, aber von allgemeinem Interesse ist, möchte ich sie zunächst wiedergeben, da auch die Resultate der vorliegenden Untersuchung hierdurch erst die richtige Würdigung erfahren werden.

Als ich im Jahre 1901 in Paris weilte, erzählte mir Professor Haller Folgendes: Die französischen Chemiker hätten ihre Erfindung auch in Deutschland patentieren lassen bezw. zum Patent angemeldet¹⁾. Darauf wäre von seiten einer deutschen Firma beim deutschen Patentamt Beschwerde eingereicht worden, weil das Verfahren nicht ausführbar²⁾ sei. Als Nachprüfer sei vom Deutschen Kaiserlichen Patentamt ein namhafter deutscher Chemiker (O. N. Witt) beauftragt worden, der auf Grund seiner Versuche die Angaben der deutschen Firma bestätigte und zu dem Ergebnis kam, daß das französische Verfahren nicht zu den bezeichneten Resultaten führe. Man könne sich denken, welche Empörung über diesen Ausspruch in Frankreich herrsche, da tatsächlich eine Fabrik täglich so und soviel Kilo Vanillin nach dem »unmöglichen« Verfahren produziere. — Soweit Professor Haller. — Ich habe den Tatbestand später von verschiedenen Seiten bestätigen hören, und ich muß sagen, daß mir der Vorwurf, der in ihm für Deutschland lag, nicht angenehm war. Später erfuhr ich, daß die französische Firma ihre Tätigkeit habe einstellen müssen, da die Darstellung von Vanillin nach der Ozonmethode recht schlecht ginge und nicht rentabel sei. Meine während vieler Jahre fortgesetzten Bemühungen, die sich mit diesem Problem beschäftigten, haben jetzt zur vollständigen Klarlegung der Angelegenheit in chemischer Beziehung geführt.

Die ersten Versuche auf diesem Spezialgebiete entfallen in das Jahr 1904. Damals unternahm ich es gemeinschaftlich mit meinem Schüler Valentin Weiß, die Phenole Eugenol, Isoeugenol, Safrol und Isosafrol in ihre Ozonide umzuwandeln bezw. die Spaltungsprodukte derselben zu isolieren. Die Versuche, welche mit 10—12-proz. Robozon angestellt wurden, erfuhren viele Mißerfolge — wir erhielten meistens Schmierens und Harze —, beim Isoeugenol

¹⁾ D. R.-P. 97620.

²⁾ Es ist auch geltend gemacht worden, wie mir von anderer Seite mitgeteilt wurde, daß Isoeugenol schon durch Luftsauerstoff allein zu Vanillin oxydiert werde, und es sei nicht erwiesen, daß das Auftreten von Vanillin bei der Oxydation mit ozonhaltigem Sauerstoff von der Wirkung des Ozons herühre. Daß dieser Einwand berechtigt ist, konnten wir zeigen: vergleiche den von uns angestellten Kontrollversuch, der beweist, daß Sauerstoff allein aus Isoeugenol Vanillin zu erzeugen vermag.

konnte indessen einmal die Bildung von wenig Vanillin konstatiert werden. Da aber Sauerstoff allein auch Vanillin erzeugt, war dieses Resultat nicht maßgebend, und im wesentlichen ließen sich also die Angaben von Witt bestätigen. Als ich noch weiter mit der Klärung dieser Frage beschäftigt war, veröffentlichte Semmler¹⁾ eine Arbeit über die Oxydation des Safrols mit Ozon, wobei er den Homopiperonylaldehyd gewann:



Diese Arbeit zeigte, daß Semmler wohl die gleichen Resultate wie wir gehabt hatte, denn sonst hätte er auch das Eugenol zu dem viel interessanteren Homovanillin oxydiert. Aber dies war ihm nicht geglückt. Ferner ging aus diesen verschiedenen Arbeiten hervor, daß Phenole durch Ozon leicht weitergehend verändert werden, während neutrale Phenoläther beständiger sind. Eine Bestätigung dieser Ansicht brachte zuerst Majima²⁾ im Kieler Laboratorium, der bewies, daß Methyl-eugenol mit 15-prozentigem Ozon ein Triozonid $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2, \text{O}_3$, mit 6-proz. Ozon ein Monozonid $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2, \text{O}_3$ liefert. Riedl von Riedenstein³⁾ versuchte, aus dieser Beobachtung weitere Konsequenzen zu ziehen, indem er Anethol, Eugenol, Acet-eugenol, Methyl-eugenol mit starkem und schwachem Ozon — er ging bereits auf 3—4 % Ozon herunter — behandelte. Er konnte feststellen, daß Eugenol mit schwachem Ozon ein normales Ozonid bildet. Die Spaltungsversuche zeitigten aber keine erfreulichen Ergebnisse. Trotz dieser vielen Mißerfolge habe ich gemeinschaftlich mit Reinhold Haarmann das Problem erneut aufgenommen.

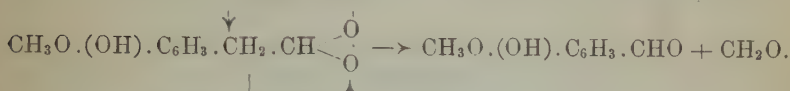
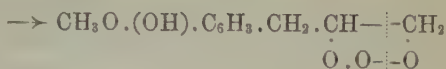
Wir sind zunächst noch weiter in der Konzentration des Ozons heruntergegangen und haben Eugenol, Methyl-eugenol, Acet-eugenol, Isoeugenol, Acet-isoeugenol mit einprozentigem, ganz trockenem Ozon behandelt, wobei es uns gelang, fast überall die normalen Ozonide zu isolieren. Die Versuche zur Spaltung der Ozonide mit Wasser oder Eisessig verliefen aber auch sehr wenig befriedigend. Isoeugenol lieferte zwar etwa 25—35 % Vanillin neben viel Harz, Eugenol dagegen undefinierbare Öle, aber auch aus Acet-eugenol entstand Vanillin neben Acet-homovanillin und viel Harz. Wir nahmen zuerst an, daß das Vanillin aus einer Beimengung des Eugenols von Isoeugenol herstamme. Später aber kamen wir doch zu dem Ergebnis, daß die Bildung des Vanillins aus Acet-

¹⁾ Semmler und Bartelt, B. 41, 2751 [1908]. Die Verfasser haben wahrscheinlich 6-proz. Ozon benutzt.

²⁾ Riko Majima, B. 42, 3868 [1909].

³⁾ Vergl. Inaug.-Diss., Kiel 1911, S. 31—37; A. 390, 259 [1912].

eugenol direkt erfolgt. Bei der Spaltung des Ozonids mit Eisessig oder Wasser entsteht wahrscheinlich als Zwischenprodukt ein bisher nicht isolierbares Peroxyd des Homovanillins, das sich in Form-aldehyd und Vanillin umlagert:



Als diese Versuche ergeben hatten, daß man durch die gewöhnliche direkte Zersetzung der Ozonide nur z. T. beim Isoeugenol, beim Eugenol und Acet-eugenol aber nicht den gewünschten Aldehyd erhalten konnte, kamen wir dazu, die Spaltung indirekt auf Grund älterer Erfahrungen auszuführen. Früher ist nämlich gefunden worden¹⁾, daß sich die Ozonide mit schwachen Reduktionsmitteln, z. B. Aluminiumamalgam, in ätherischer Lösung zu den jeweiligen Aldehyden bezw. Alkoholen reduzieren lassen. Die Versuche ergaben aber damals keine ausreichenden Resultate, weil die Ausbeuten gering waren und immer Gemenge von Aldehyden mit den Alkoholen entstanden. Diese Methode ist nun dahin abgeändert worden, daß Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung unter guter Kühlung angewendet werden, wobei nur die Aldehyde neben etwas Ausgangsmaterial und wenig Harz entstehen. Wir erhielten so sehr glatt den lang gesuchten Homovanillinaldehyd aus Eugenol, aus Isoeugenol aber in einer Ausbeute von mindestens 71 % das Vanillin.

Jetzt lassen sich die verschiedenen Ergebnisse der französischen Chemiker und des Nachprüfers des Kaiserl. Deutschen Patentamtes erklären. Die ersteren haben zunächst mit den früheren einfachen Ozonapparaten gearbeitet und nur schwachprozentige Ozonströme erhalten, welche, wie wir zeigten, die Bildung von Vanillin aus Isoeugenol mit einer Ausbeute bis zu höchstens 38 % gestatten. Diese Ausbeute ist für technische Zwecke vielleicht noch rentabel. Wahrscheinlich haben sie später stärkere Ozonströme gebraucht und sind zu immer schlechteren Ausbeuten gelangt, worauf die Fabrikation eingestellt werden mußte. Der Nachprüfer des Kaiserl. Deutschen Patentamtes benutzte, wie ich erfahren habe, gleich die großen Ozonapparate der Firma Siemens & Halske, welche erheblich höherprozentiges Ozon erzeugen, und so konnte er beim Iso-

¹⁾ A. 343, 318 [1905]; B. 39, 2850 [1906].

eugenol nur zu Harzen gelangen, wie wir es bestätigt haben. Die französischen Chemiker sind insofern an diesem zuerst anscheinend sich widersprechendem Ergebnis nicht unschuldig, als sie den wahren Vorgang nicht erkannten, indem sie die intermediäre Bildung der Ozonide übersahen. Allerdings hätte die Untersuchung ihrer Bildungsweise in dieser Gruppe gerade sehr erhebliche Schwierigkeiten verursacht, welcher Umstand ihnen wieder als Entschuldigung dienen kann.

Experimentelles.

Das zur Verwendung gelangende 1-proz. Ozon wurde in der Weise bereitet, daß gewöhnliches 14-proz. Ozon, mit dem Apparat von 10 neben einander geschalteten Röhren erzeugt, zunächst durch 5-proz. Natronlauge, danach durch konzentrierte Schwefelsäure und schließlich durch ein 40 cm langes, mit Phosphorpentoxyd beschicktes Rohr geleitet wurde; durch letzteres wird der Ozongehalt sehr erheblich herabgesetzt.

Kontrolle:

	Geschwindigkeit pro Stunde	primäre Spannung	ccm $\frac{1}{20}$ -Thio- sulfat	Prozent Ozon
1.	10 l	90 Volt	12.05	1.01
2.	10 l	90 »	12.25	1.03

Gehalt pro Liter Sauerstoff im Mittel: 1.02

I. Versuche mit Isoeugenol.

Isoeugenol-ozonid.

5 g Isoeugenol vom Sdp. 139—141° unter 13 mm Druck werden in 250 g Hexan mit 1-proz. Ozon gesättigt. Dabei scheidet sich ein gelber Sirup von wenig explosiven Eigenschaften ab. Einmal aus Essigester, Petroläther umgefällt und im Vakuum getrocknet, lieferte der recht zersetzliche Körper folgende Zahlen, die anzeigen, daß ein normales Ozonid vorliegt:

0.1226 g Sbst.: 0.2578 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₅. Ber. C 56.60, H 5.60.

Gef. » 57.35, » 5.99.

Aus der Hexanlösung ließ sich durch Einengen im Vakuum bei 20° ein stark explosives, gelbliches Öl in geringer Menge isolieren, welches nicht weiter untersucht wurde.

Ozonisierung des Isoeugenols in Eisessig und seine Spaltung.

20 g Isoeugenol wurden in 160 g Eisessig mit 1-proz. Ozon gesättigt. Darauf wird die Lösung auf dem Wasserbade ca. 15 Minuten

erhitzt, wobei Gasentwicklung erfolgt und Acetaldehyd entweicht. Der Eisessig wird darauf im Vakuum abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Unter 13 mm Druck siedet bei 150—200° ein gelbes Öl über, das nach einiger Zeit teilweise erstarrt. Der harzige Rückstand betrug 8 g. Die Fraktion 150—200° ergibt bei wiederholter Destillation 7.0 g eines festen Destillats, welches, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 79° schmolz und somit reines Vanillin darstellt. Die Ausbeute beträgt also ca. 37.8 % der Theorie.

Oxydation des Isoeugenols mit Sauerstoff in Eisessig-Lösung.

Es ist bekannt, daß auch Sauerstoff allein in manchen Fällen die Doppelbindung ungesättigter Körper unter Bildung von Aldehyden zu sprengen vermag. Deshalb wurde zum Vergleich mit dem vorhergehend beschriebenen Versuch, Isoeugenol mit Sauerstoff behandelt, um zu sehen, welchen Einfluß der ozonisierte Sauerstoff auf die Ausbeute an Vanillin ausübt.

In die Lösung von 20 g Isoeugenol in 160 g Eisessig wurde trockner Sauerstoff aus der Bombe 120 Stunden eingeleitet. Die Lösung nahm hierbei allmählich dunkelbraune Färbung an. Die weitere Verarbeitung erfolgte darauf wie vorher geschildert. Man erhielt drei Fraktionen:

I.	135—148°	13 mm Druck	4.1 g unverändertes Isoeugenol
II.	148—240°	13 » »	46 » dunkles Öl
III.	240—260°	13 » »	1.3 » » »
IV.	Rückstand		10 » braunes Harz

Die Fraktion II war nicht zum Erstarren zu bringen, enthielt aber Vanillin, wie aus der leichten Bildung des *p*-Nitrophenylhydrazons vom Schmp. 227° hervorging. Die Ausbeute an Vanillin dürfte danach auf mindestens 12 % zu berechnen sein. Es ist damit festgestellt, daß auch Sauerstoff allein Isoeugenol zu Vanillin zu oxydieren vermag.

Reduktion des Isoeugenol-ozonids.

20 g Isoeugenol werden in 1000 g trockenem Essigester mit 1-proz. Ozon gesättigt, nachher wird der Essigester im Vakuum bei 20° Heizbad-Temperatur abdestilliert, der ölige Rückstand, das Isoeugenol-ozonid, in ca. 300 ccm Äther aufgenommen und durch allmählichen Zusatz von 120 g reinem Zinkstaub¹⁾ und 60 g Eisessig unter guter Kühlung

¹⁾ Von Merck bezogen: der von Kahlbaum gelieferte wirkt zu stark und ruft stets nach einiger Zeit explosionsartiges Aufkochen hervor.

und Schütteln reduziert. Nach dem Absaugen des unverbrauchten Zinkstaubes wird die Ätherlösung mit 100 g gefälltem Calciumcarbonat und 200 ccm Wasser einige Stunden geschüttelt, darauf der Äther abgehoben, die wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt, beide vereinigt und abgedampft. Der Rückstand liefert bei der Destillation im Vakuum 2 Fraktionen:

I.	120°	12 mm Druck	2 g Isoeugenol
II.	152—165°	12 » »	13 » Vanillin
III.	Rückstand		3 g Harz.

Die Fraktion II erstarrt sofort in der Vorlage zu einem Krystallkuchen vom Schmp. 73°, während reines Vanillin bei 70° schm. t. Die Ausbeute beträgt ca. 71 %.

Man erhöht die Ausbeute nicht unwesentlich, wenn die Destillation unter stark vermindertem Druck bei 0.3—0.5 mm vorgenommen wird.

Ozonisierung von Acet-isoeugenol.

Bei diesem Versuche haben wir die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß Acet-isoeugenol, selbst mit 1-proz. Ozon in sehr verdünnter Essigester-Lösung behandelt, mehr Ozon aufnimmt, als seinem normalen Sättigungsgrad entspricht. Der aus Essigester-Petroläther zweimal umgefällte Körper erstarrt im Vakuum vollkommen zu einer krystallinischen Masse, welche die bekannten Ozonid-Reaktionen anzeigt.]

0.1345 g Sbst.: 0.2344 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1253 g Sbst.: 0.2221 g CO₂, 0.0562 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃ + O₃. Ber. C 56.70, H 5.50.

C₁₂H₁₄O₃ + O₆. » » 47.70, » 4.70.

Gef. » 47.53, 48.34, » 5.04, 5.02.

Bei der Spaltung dieses Ozonids mit Eisessig konnten wir nur Acet-vanillinsäure vom Schmp. 145° (Tiemann 142°) in nicht erheblicher Ausbeute erhalten.

II. Versuche mit Eugenol.

Das normale Eugenol-ozonid¹⁾ ist bereits von Riedl von Riedenstein beschrieben worden, wir erhielten mit 1-proz. Ozon auch in Essigester dasselbe ölige Produkt, es ist erheblich explosiver und beständiger als Isoeugenol-ozonid. Die Zersetzung des Eugenol-ozonids durch Erhitzen mit Eisessig hat schon Riedl studiert, er erhielt bei der Destillation ein dunkles Öl, welches er als Homovanillin

¹⁾ Inaug.-Diss. Kiel 1911.

anspruch. Bei der Wiederholung dieser Versuche in größerem Maßstabe konnten wir aber nur ein braunes Öl vom Sdp. 120—200° unter 0.5 mm Druck erhalten, das alsbald verharzte. Homovanillin läßt sich auf diesem Wege nicht gewinnen.

Reduktion des Eugenol-ozonids. Homovanillin,
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}.$

40 g Eugenol werden in 2000 g Essigester mit 1-proz. Ozon gesättigt, worauf im Vakuum zur Sirupkonsistenz vorsichtig eingedampft wird. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und mit 240 g Zinkstaub und 120 g Eisessig genau nach der vorhin angegebenen Methode reduziert, mit Calciumcarbonat und Wasser von Säuren befreit und das Reaktionsprodukt bei 0.4—0.5 mm Druck fraktioniert.

I.	80—102°	0.4 mm Druck	6.0 g Eugenol
II.	108—126°	0.4 » »	17.7 » Homovanillin
III.	Rückstand		Harz gering.

Die Hauptmenge von II ging beim Rektifizieren bei 112—116° über. Diese sott bei weiterer Fraktionierung von 111—114° unter 0.45 mm Druck und betrug 8.5 g eines dicken, farblosen Öls, welches milchig getrübt war. Diese Trübung behielt das Präparat trotz mehrfacher Destillation bei. Die Analyse zeigte an, daß das Homovanillin vorlag, aber wahrscheinlich noch durch etwas Peroxyd verunreinigt war.

0.1415 g Sbst.: 0.3335 g CO_2 , 0.0757 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 65.00, H 6.10.

Gef. » 64.28, » 5.98.

Das Homovanillin besitzt einen Geruch nach Vanille, ist in Wasser schwer löslich, oxydiert, in Methylalkohol aufgenommen, sofort fuchsinschweflige Säure und reduziert in der Kälte Fehlingsche Flüssigkeit. In ganz verdünnter Natronlauge löst es sich mit hellgelber Farbe, mit stärkerer verharzt es sofort. Die Derivate krystallisieren meistens schön.

Das *p*-Nitrophenylhydrazon krystallisiert aus absolutem Alkohol in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 150°.

0.1288 g Sbst. (i. V. bei 100° getrocknet): 0.2821 g CO_2 , 0.0597 g H_2O .
 — 0.1134 g Sbst.: 13.9 ccm N (19°, 757 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 59.80, H 5.00, N 13.90.

Gef. » 59.73, » 5.19, » 14.04.

Das Semicarbazon nach v. Baeyer, Thiele bereitet, scheidet sich nur zum Teil direkt ab. Man dunstet die Reaktionsflüssigkeit ein und zieht den Rückstand mit heißem Methylalkohol aus. Wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet es wenig gefärbte harte Prismen, die bei 173° schmelzen.

0.1264 g Sbst. (bei 100° i. V. getrocknet): 0.2470 g CO₂, 0.0684 g H₂O.
— 0.1263 g Sbst.: 21.0 ccm N (22°, 757.8 mm).

C₁₀H₁₃O₃N₃. Ber. C 53.8, H 5.80, N 18.80.

Gef. » 53.3, » 6.05, » 18.81.

Das Oxim wird durch Versetzen einer Methylalkohollösung des Homovanillins mit einer wäßrigen Auflösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Neutralisieren mit Natriumacetat (Natriumbicarbonat wirkt verharzend) erhalten. Man dunstet die Reaktionsmasse ein und extrahiert den Rückstand mit Äther. Aus Essigester krystallisiert es in großen, glasklaren Blättern oder Nadeln vom Schmp. 115°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1206 g Sbst.: 0.2628 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.1106 g Sbst. (bei 78° i. V. getrocknet): 7.8 ccm N (21°, 760.2 mm).

C₉H₁₁O₃N. Ber. C 59.70, H 6.10, N 7.70.

Gef. » 59.43, » 5.97, » 8.04.

Das Homovanillin liefert beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung sofort eine schwer lösliche, weiße, pulverige Doppelverbindung, die aber nach den Resultaten der Analyse keine normale Zusammensetzung besitzt.

Acet-eugenol bildet im Unterschied zum Acet-isoeugenol ein normales Ozonid. Hierzu werden 5 g Aceteugenol in 250 g Hexan mit 1-proz. Ozon gesättigt, dabei scheidet sich eine weiße, feste, klebrige Masse aus, die aus Äther in weißen Täfelchen und Nadelchen vom Schmp. 63° krystallisiert.

0.1267 g Sbst. (i. V. getrocknet): 0.2666 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃ + O₃. Ber. C 56.70, H 5.50.

Gef. » 57.39, » 5.71

Die Spaltung des Aceteugenol-ozonids mit Eisessig ergab ein Öl und einen krystallinischen Körper. Das Öl scheint außer Vanillin Acet-homovanillin zu enthalten — *p*-Nitrophenylhydrazon, hellgelbe Blättchen, Schmp. 179°. Die feste Substanz ist Acet-homovanillinsäure, Schmp. 134°, die beim Verseifen mit Alkali Homovanillinsäure¹⁾, Schmp. 139°, liefert.

Methyleugenol-ozonid ist bereits von Majima²⁾ beschrieben worden. Bei seiner Spaltung in Eisessig konnten wir nur die Bildung von Methyl-vanillin konstatieren, wir stellten aus der Fraktion

95—120°	0.6 mm Druck
und 120—155°	1.2 » »

¹⁾ Tiemann und Nagai (B. 10, 202 [1877]) geben 140° bezw. 142—143° an. Wir konnten aber bei Nacharbeitung der Versuche von Tiemann und Nagai nur den Schmp. 139° für reine Homovanillinsäure bestätigen.

²⁾ B. 42, 3665 [1909].

das *p*-Nitrophenylhydrazon dar; es schmolz bei 210° und war identisch mit Methyl-vanillin-*p*-nitrophenylhydrazon.

Reduktion des Methyl-eugenol-ozonids.

Methyl-homovanillin.

Die Reduktion läßt sich genau wie beim Eugenol- und Isoeugenol-ozonid ausführen. Bei der Destillation des Reduktionsproduktes erhält man eine von 110–115° unter 0.6 mm (112–113°) übergehende Fraktion, welche ein hellgelbes, dickliches Liquidum bildet. Es rötet fuchsin-schweiflige Säure und reduziert Fehlingsche Lösung. Von Derivaten werden leicht erhalten das *p*-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 157° und das Semicarbazon, Schmp. 181°. Das Methyl-homovanillin ist noch nicht genauer untersucht worden; wir behalten uns vor, die Angaben darüber später zu vervollständigen und ev. zu rektifizieren. Auch das Homovanillin soll noch eingehender bearbeitet werden.

7. Fritz Ephraim und Adolph Jahnsen: Über die Natur der Nebenvalenzen. VIII.

Beständigkeit der Ammoniakate von Chloraten, Bromaten und Jodaten. — Thermische Dissoziation und Explosion.

(Eingegangen am 30. Dezember 1914.)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen¹⁾ wünschten wir, die Existenzgebiete der Ammoniakate von Chloraten, Bromaten und Jodaten zweiwertiger Metalle zu ermitteln. Die Darstellung dieser bisher fast durchgängig noch unbekannten Verbindungen gelang zwar leicht nach den unten beschriebenen Methoden, die Aufnahme der Ammoniak-Tensionskurven war aber nicht in allen Fällen durchführbar, da sich die Chlorat- und vor allem die Bromat-Ammoniakate als äußerst heftige Explosivstoffe erwiesen, die zwar bei gewöhnlicher Temperatur ungefährlich sind, beim Erwärmen aber Wirkungen ausüben, die denen der Metallazide nicht nachstehen.

Wir ermittelten zuerst die Temperaturen, bei denen die Explosion eintritt, um zu sehen, bis wie weit wir die Körper zwecks Tensionsmessung ungefährdet erhitzen könnten, und nahmen dann die Tensionskurven so weit auf, daß wir der Explosionstemperatur nicht allzu nahe kamen. Es zeigte sich hierbei, daß bei den Chlorat-Ammoniakaten

¹⁾ B. 45, 1322 [1912]; 46, 3103, 3742 [1913]; 47, 1828 [1914]; Ph. Ch. 81, 513, 539; 83, 196 [1913].

von Nickel, Zink und Kupfer der Explosionspunkt etwa bei der Temperatur liegt, wo der Ammoniakdruck der Substanz Atmosphärendruck erreicht. Sollte es sich hierbei um mehr als einen Zufall handeln, so kann man die Erscheinung durch folgende Annahme deuten: Denkt man sich, daß die Explosion in einem Molekül einsetzt, so kann das Nachbarmolekül insofern eine Pufferwirkung ausüben, als es die Explosionswärme verbraucht, um selbst Ammoniak-Moleküle durch Dissoziation abzugeben. Unterhalb der Dissoziationstemperatur ist ja die Abspaltung der Ammoniak-Moleküle ein wärmeverbrauchender Prozeß. Ist aber die Dissoziationstemperatur überschritten, so würde die Ammoniak-Abspaltung Wärme erzeugen. Die Pufferwirkung würde wegfallen und die Explosionswärme würde auch das Nachbarmolekül zur Explosion anregen. Ist diese Überlegung richtig, so müßte die Explosionstemperatur erhöht werden, wenn die Erhitzung in geschlossenem Gefäß vorgenommen wird. Denn dann wäre von einer bestimmten »Dissoziationstemperatur« nicht mehr die Rede, der Ammoniakdruck würde mit steigender Temperatur über Atmosphärendruck hinaus wachsen und die bei »molekularer Explosion« frei werdende Wärme würde immer Verwendung finden, um aus den Nachbarmolekülen Ammoniak in Freiheit zu setzen. In der Tat zeigen die Amminchlorate in geschlossenen Gefäßen ganz wesentlich höhere Explosionstemperaturen, wie im offenen Gefäß. Die folgende Tabelle demonstriert dies:

Verbindung	Explosionstemperatur im	
	offenen Gefäß	geschlossenen Gefäß
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	157°, 159°	205°, 211°
$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	200°, 203°	239°, 241°
$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	205°, 206°	288°, 290°
$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	184°, 185°, 184°	305°, 300°, 288°

Als Gefäße wurden Schmelzpunktsröhrchen verwandt, die in einem Kupferheizblock erhitzt wurden. Die Explosion erfolgt bei Anwendung von Milligrammen von Substanz unter heftigem Knall, die geschlossenen Röhrchen verstäuben dabei.

Das Cadmiumchlorat bildet insofern eine Ausnahme, als seine Explosionstemperatur wesentlich höher liegt, als seine Dissoziationstemperatur. Sein Hexammin erreicht nämlich schon bei 122° eine Tension von 760 mm; es ist also nicht das Hexammin, das bei 184° explodiert, sondern ein Abbauprodukt, wahrscheinlich das Diammin. Offenbar ist eine Minimaltemperatur notwendig, die bei Erreichung des Atmosphärendrucks überschritten sein muß, damit Explosion eintritt; sonst bildet sich einfach ein Abbauprodukt, das dann erst bei höherer Temperatur Atmosphärendruck erreicht und explodiert.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Bromat-Ammoniakten. Hier sind wesentliche Unterschiede in der Explosionstemperatur im offenen und geschlossenen Gefäß nicht zu beobachten. Die kleinen Differenzen sind auf Unvollkommenheit der Versuchsanordnung zurückzuführen, zumal sie teils nach oben, teils nach unten liegen:

Verbindung	Explosionstemperatur im	
	offenen Gefäß	geschlossenen Gefäß
$\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	140°, 139.5°	148°, 150°
$\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	195°, 196°	190°, 193°
$\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	168°, 170°	158°, 159°
$\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	190°, 191°, 195°	195°, 190°

Die Abdissoziation von Ammoniak-Molekülen genügt hier nicht, um die Stoßkraft der Explosion so weit zu schwächen, daß ihr Übergreifen auf das Nachbarmolekül unterbleibt. In Übereinstimmung hiermit steht, daß die Explosion der Bromat-Ammoniakte, z. B. durch Schlag, überhaupt leichter und, wie es scheint, energischer erfolgt, als die der Chlorat-Ammoniakte.

Wieder anders verhalten sich die Jodat-Ammoniakte. Diese explodieren im offenen Gefäß überhaupt nicht, wohl aber im geschlossenen. Andererseits dissoziieren sie schon bei relativ niedrigen Temperaturen. Offenbar wird hier bei der Dissoziationstemperatur noch nirgends die zur Explosion erforderliche Minimaltemperatur erreicht, von der oben beim Cadmiumchlorat-Ammoniak die Rede war. Die folgende Tabelle zeigt die Explosionstemperaturen im geschlossenen Rohr. Es ist vielleicht kein Zufall, daß bei allen vier Ammoniakten die Explosionstemperaturen zwischen 210° und 219° liegen:

Verbindung	$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$	$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$	$\text{Zn}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	$\text{Cd}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$
Explosionstemp.	210°	219°	214°	218°

Die Bromat- und die Chlorat-Ammoniakte explodieren nicht nur beim Erhitzen, sondern auch durch Schlag. Die folgende Zusammenstellung gibt über die Schlagempfindlichkeit Auskunft:

Verbindung	Verpuffungstemp.	Explosion durch
		Fallhammer von 2 kg Gewicht, Höhe in cm
$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	202°	25
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	158°	15
$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	206°	15
$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	184°	15
$\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	195°	5.4
$\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	140°	2
$\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	170°	2
$\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	192°	2.5

Die Verpuffungstemperatur der Bromate ist nicht wesentlich niedriger als die der Chlorate, die Schlagempfindlichkeit aber ist sehr gesteigert. Die Amminjodate explodieren, wie gesagt, beim Erhitzen an der Luft nicht und verknallen auch nicht beim Anschlagen, wohl aber zeigen alle Präparate beim Anschlagen des Fallhammers aus 20 cm Höhe neben unzersetzten Teilen deutlich »abgebrannte« Partien. In Übereinstimmung mit der obigen Betrachtungsweise der hier in Frage kommenden Explosion bleibt die Zersetzung hier lokalisiert und greift nicht von selbst weiter.

Fügt man noch hinzu, daß verschiedene dieser Substanzen Initialwirkungen auf andre Sprengstoffe auszuüben vermögen, die allerdings nach den bisherigen Versuchen nicht sehr glänzend sind, so könnte an eine Einführung in die Sprengstofftechnik gedacht werden. Aber die Luftbeständigkeit der Verbindungen ist hierzu nicht ausreichend. Während sie sich im geschlossenen Gefäß unbegrenzt lange halten, tritt bei Zutritt der Luftfeuchtigkeit insofern Zersetzung ein, als die Ammoniak-Moleküle durch Wasser ersetzt werden. Über die Geschwindigkeit dieser Zersetzung haben wir Versuche angestellt, die von Interessenten in der Dissertation des einen von uns nachgelesen werden können. —

Auf die Bedeutung des Atomvolumens des Zentralmetalles von Metallammoniakten für die Festigkeit der Nebervalenz-Bindung ist in früheren Mitteilungen wiederholt hingewiesen worden. Es hatte sich eine bemerkenswerte Konstanz des Ausdruckes $\sqrt[3]{v} \cdot \sqrt[3]{T}$ gezeigt, in dem v das Atomvolumen des Zentralmetalles, T die absolute Dissoziationstemperatur bedeutet. Fast regelmäßig aber war der Wert dieses Ausdruckes für die Nickelverbindung ein wenig zu hoch, für die Cadmiumverbindung ganz beträchtlich zu hoch¹⁾. Diese Erscheinung zeigt sich auch hier wieder bei den Hexamminen der Chlorate:

Verbindung	Atomvol. des Zentralmetalls (v)	Dissoziationstemp. bei 760 mm	$\sqrt[3]{v} \cdot \sqrt[3]{T_{760}}$
Ni(ClO ₃) ₂ , 6 NH ₃	6.59	477 ²⁾	14.61
Cu(ClO ₃) ₂ , 6 NH ₃	7.1	310 ³⁾	13.02
Zn(ClO ₃) ₂ , 6 NH ₃	9.1	283.5	13.73
Cd(ClO ₃) ₂ , 6 NH ₃	12.9	394.5	17.22

Diese Berechnungen waren stets unter der doch sicher nur bedingt zutreffenden Voraussetzung gemacht, daß das Atomvolumen des Metalls beim Eintritt in die Verbindung unverändert bleibt. Findet sich bei den Cadmiumverbindungen nun immer eine Abweichung im gleichen Sinne, so geht man wohl nicht fehl, anzunehmen, daß auch die Atomvolumen-Änderung sich beim Cadmium in höherem

¹⁾ B. 46, 3757 [1913]; Ph. Ch. 81, 522; 83, 197 [1913].

²⁾ Berechnet nach Ramsay-Young.

³⁾ Extrapoliert.

Maße vollzogen hat, wie bei den anderen Metallen. Man hat anzunehmen, daß das Volumen des Cadmiumatoms sich bei der Salzbildung beträchtlicher kontrahiert, als daß man für die Berechnung dasjenige des freien Metalls auch nur annähernd zugrunde legen darf. Andeutungen für die Richtigkeit dieser Annahme scheinen sich auch aus der Betrachtung der Molekularvolumen der untersuchten Verbindungen zu ergeben¹⁾.

Es folgen hier zunächst die von uns ermittelten Dichten und Molekularvolumina der in Betracht kommenden Verbindungen:

Verbindung	Dichte des		Molekularvolumen des	
	wasserfreien Salzes	Ammoniakates	wasserfreien Salzes	Ammoniakates
$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	—	1.78	—	214.2
$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	—	1.52	—	215.5
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	—	1.81	—	164.9
$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	—	1.84	—	163.9
$\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	—	1.99	—	209.3
$\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	—	2.31	—	167.7
$\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	—	2.27	—	171.5
$\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	—	2.53	—	172.4
$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$	4.83	2.72	85.6	183.2
$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$	5.07	2.97	80.6	166.2
$\text{Zn}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	4.98	2.82	83.4	171.4
$\text{Cd}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	6.48	3.23	71.3	164.2

Nur auf eine Tatsache soll schon jetzt aufmerksam gemacht werden. Durch Vergleich der wasserfreien Jodate mit den Tetramminen und Pentamminen findet man, daß das Molekularvolumen je eines Moleküls Ammoniak in den Tetramminen größer ist, als in den Pentamminen. Die Volumvermehrung beträgt bei ersteren im Durchschnitt 22.6, bei letzteren 18.3 Einheiten pro Molekül Ammoniak. Es bedarf aber noch exakterer Bestimmungen des spezifischen Gewichts, ehe wir die sich aus diesen Tatsachen ergebenden Schlüsse ziehen möchten.

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes können insofern nicht auf sehr große Genauigkeit Anspruch machen, als die Substanzpastillen, die in Xylol gewogen wurden, nicht evakuiert werden konnten. Hierbei entwickelt sich nämlich Ammoniak, das in Blasen an ihnen hängen bleibt und wesentliche Fehler verursacht. Es wurden aber alle Bestimmungen wiederholt vorgenommen und alle Substanzen in gleicher Weise zusammengepreßt, so daß die erhaltenen Werte wohl vergleichbar sind.

¹⁾ Die Besprechung der erhaltenen Resultate sei aufgeschoben, bis eine im Gange befindliche Untersuchung über ähnliche Dinge abgeschlossen ist.

Ammin-Chlorate.

Kupfer-tetramminchlorat, $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. — Eine wäßrige Lösung von Kupferchlorat, die 30—40% der Verbindung enthält, wird in einem Kölbchen mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Das sich anfangs ausscheidende, hellgrüne, basische Chlorat geht bei weiterem Einleiten von Ammoniak mit tiefblauer Farbe in Lösung, ohne daß später wieder ein Niederschlag auftritt. Versetzt man aber diese sehr konzentrierte Flüssigkeit mit etwas Alkohol, der mit Ammoniakgas gesättigt ist, so scheidet sich ein aus tiefblauen Krystallnadeln bestehender Niederschlag in reichlicher Menge aus. Dieser wird nach dem Absaugen auf Ton im Exsiccator getrocknet. Der Körper riecht schwach nach Ammoniak, ist wie alle diese Substanzen nicht hygroskopisch, schmilzt beim Erhitzen und verpufft dann heftig. Auch durch Zündschnur kann er zur Verpuffung gebracht werden. Ladet man ihn in eine Kapsel auf Tetryl, so kann man ihn zur Detonation bringen, ohne daß das Tetryl gezündet wird.

Die Verbindung besitzt bei 97° 36 mm Druck, bei 116° 55 mm. Oberhalb 125° vollzieht sich in der nunmehr schmelzenden Substanz eine kontinuierliche Gasentwicklung, bei raschem Erhitzen tritt aber, wie erwähnt, erst bei 158° Verpuffung ein. Die mit Hilfe der Ramsay-Youngschen Regel auf die als Normale gewählte Kurve des Kupfer-pentamminjodates berechnete Tensionskurve führt, unter Voraussetzung, daß bei 158° Atmosphärendruck¹⁾ erreicht wird, zu Drucken von 350 mm bei 142.5°, 450 mm bei 147° und 545 mm bei 151°. Die Dissoziationswärme ergibt sich nach Nernst zu 15.6 Cal. bei Atmosphärendruck. Die Dichte wurde zu 1.82, 1.83, 1.79, im Mittel zu 1.81 gefunden.

0.4052 g Sbst.: 0.0873 g Cu. — 0.4134 g Sbst.: 0.0890 g Cu. — 0.2754 g Sbst.: 0.2642 g AgCl. — 0.1958 g Sbst.: 0.1878 g AgCl. — 0.3346 g Sbst.: 43.75 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.3550 g Sbst.: 46.3 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. Ber. Cu 21.30, ClO_3 55.92, NH_3 22.78.
Gef. » 21.40, 21.53, » 55.85, 55.83, » 22.24, 22.17.

Als beste Methode zur Bestimmung des Chlors in diesen Verbindungen erwies sich die Reduktion durch andauerndes Kochen mit ammoniakalischem, frisch gefälltem Ferrohydroxyd, Ansäuern mit Salpetersäure, Filtrieren und Fällen des Chlors mit Silbernitrat.

Kupfer-hexamminchlorat, $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$. — Leitet man bei Zimmertemperatur über das Tetrammin in trockenem Zustande weiter Ammoniakgas, so färbt es sich tief ultramarinblau und nimmt noch zwei Moleküle Ammoniak auf.

0.608 g Sbst. addierten 0.064 g ber. für 2 Mol. 0.069 g NH_3 . — 1.355 g Sbst. addierten 0.149 g NH_3 , ber. für 2 Mol. 0.154 g NH_3 .

¹⁾ In Bern im Mittel 715 mm.

Da die Ammoniak-tension der Verbindung bereits bei Zimmertemperatur beträchtlich ist, so wurde zur Tensionsmessung das Additionsprodukt direkt am Manometer dargestellt, so wie dies früher¹⁾ schon beschrieben wurde. Die Verbindung zeigte folgende Drucke:

Temp.: — 15°	— 1°	10°	20°	31°
Druck: 201	286	380	491	628 mm

Diese Kurve hat die typische Schräglage derjenigen Abbaukurven, bei denen feste Lösungen auftreten²⁾. Extrapoliert man aus den unteren Druckwerten den Verlauf der hypothetischen Normalkurve, so würde bei etwa 11° Atmosphärendruck erreicht werden, woraus sich eine Dissoziationswärme von 9.8 Cal. ergeben würde

Nickel-hexamminchlorat, $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$. — Wie bei den früher untersuchten Ammoniakaten, so ist auch hier wieder das des Nickels das am schwersten lösliche. Es fällt bereits von selbst aus, wenn man in eine recht konzentrierte Nickelchloratlösung soviel Ammoniakgas einleitet, daß der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwunden ist. Das Präparat bildet schön blau gefärbte, ziemlich glänzende Kryställchen, die schwach nach Ammoniak riechen. Sie enthalten etwas Wasser, weniger mechanisch eingeschlossen, als an Stelle von Ammoniak. Dieses Wasser entweicht beim Erhitzen der Substanz im Ammoniakstrom in sichtbaren Tröpfchen; es verursacht, daß bei der Analyse der Ammoniakgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde:

0.8100 g Sbst.: 0.1426 g Ni. — 0.3103 g Sbst.: 0.0550 g Ni. — 0.2424 g Sbst.: 0.2072 g AgCl. — 0.2195 g Sbst.: 0.1888 g AgCl. — 0.1518 g Sbst.: 27.3 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.3494 g Sbst.: 61.5 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$. Ber. Ni 17.91, ClO_3 50.95, NH_3 31.14.
Gef. » 17.73, 17.60, » 50.07, 49.76, » 30.50, 29.92.

Noch mehr Wasser, nämlich ein ganzes Molekül an Stelle eines Ammoniakmoleküls, enthält der hellblaue Krystallniederschlag, der beim Versetzen der hellvioletten Mutterlauge mit Alkohol ausfällt:

0.3058 g Sbst.: 46.7 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}, 5\text{NH}_3$. Ber. NH_3 25.87. Gef. NH_3 25.95.

Die Krystalle des Hexamins schmelzen bei etwa 180°. Bis 170° läßt sich die Tension sehr gut aufnehmen, bei höherer Temperatur tritt auch hier langsame Zersetzung ein. Berechnet man nach Ramsay-Young von dem bei 159° gefundenen Druckwert ausgehend den weiteren Verlauf der Kurve, so findet man Atmosphärendruck bei 204°, während der Verpuffungspunkt bei 200—203° ermittelt wurde.

¹⁾ z. B. bei $\text{MgCl}_2, 6\text{NH}_3$; Ph. Ch. 81, 535 [1913].

²⁾ Ephraim, Ph. Ch. 83, 199 [1913].

Die Dissoziationswärme bei Atmosphärendruck ergibt sich zu 17.5 Cal., die Dichte wurde zu 1.514, 1.520, 1.522, im Mittel zu 1.52 gefunden.

Tensionswerte.	Temp.: 126°	140.5°	159°
	Druck: 50	75	140 mm

Bringt man die Substanz in die Flamme, so verpufft sie nur schwach, im Reagensglas mit Zündschnur gezündet brennt sie langsam aus. In eine Kapsel geladen und mit 80 kg/cm Druck gepreßt¹⁾, wird sie durch Zündschnur nicht gezündet. Wird eine nicht initiiierende Zündsatzmischung aufgeladen, um den Körper zu zünden, so detoniert er zum Teil mit, jedoch entsteht kein erheblicher Eindruck auf der Bleiplatte. Eine Detonationsübertragung auf Tetryl hat nicht stattgefunden.

Zink-tetramminchlorat, $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. — Die Verbindung wird gewonnen wie das Nickelhexamminchlorat, sie fällt aber nur aus, wenn die Lösung vollständig mit Ammoniak gesättigt und kühl gehalten wird. Am besten gießt man die unter gelinder Kühlung mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit auf ein Uhrglas; bei der dann stattfindenden raschen Verdunstung des Ammoniaks scheidet sich die Verbindung in reichlicher Menge aus. Sie bildet farblose Krystalle; läßt man sie einige Zeit offen in der Mutterlauge stehen, so geht sie wieder in Lösung. In ihrem Verhalten gleicht sie dem Kupfer- und Nickelsalz.

0.2124 g Sbst.: 0.0681 g ZnS . — 0.2876 g Sbst.: 0.0902 g ZnS . — 0.3278 g Sbst.: 0.3126 g AgCl . — 0.2463 g Sbst.: 31.27 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.2262 g Sbst.: 28.30 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. Ber. Zn 21.77, ClO_3 55.59, NH_3 22.64,
Gef. » 21.51, 21.00, » 55.53, » 21.54, 21.27.

Die Ammoniak-tension des Amins ist gering, sie beträgt bei

Temp.: 114°	140°	165°	177°
Druck: 16	32	50	88 mm

Zieht man von dem bei 177° gemessenen Punkt die Tensionskurve parallel derjenigen des Nickel-hexamminchlorats weiter, so erreicht man Atmosphärendruck bei etwa 216°, also 10° oberhalb des Verpuffungspunktes. Die wie oben berechnete Bildungswärme würde 17.5 Cal. ergeben. Die Dichte betrug 1.834 bzw. 1.845, im Mittel 1.84.

Zink-hexamminchlorat, $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$. — Das Tetrammin nimmt bei Zimmertemperatur kein Ammoniakgas mehr auf, wohl aber in einer Kältemischung.

3.00 g Sbst. addierten 0.40 g NH_3 ; ber. für 2 Mol. 0.34 g.
2.47 g Sbst. addierten 0.31 g NH_3 ; ber. für 2 Mol. 0.28 g.

¹⁾ Nach gefl. Mitteilung der Zündhütchen-Fabrik Troisdorf.

Da die Ammoniak-Tension dieser Verbindung sehr groß ist, so wurde der Körper zwecks Messung der Tension direkt am Manometer dargestellt. Die im ganzen regelmäßig verlaufende Kurve ist etwas geneigter als die Normalkurve, jedoch weniger geneigt, als die des Kupfer-hexamminchlorats. Die Dissoziationswärme unter Atmosphärendruck beträgt 9.8 Cal.

Temp.: -15° -14° -10° -8° -6° -2° 0° 1° 3° 6° 7.5° 10° 11°
 Druck: 225 232 270 304 332 388 427 449 486 550 594 690 747 mm

Cadmium-hexamminchlorat, $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$. — Die Verbindung wird genau wie das Nickel-hexamminchlorat gewonnen. Sie riecht etwas stärker nach Ammoniak, als dieses und bildet einen feinkristallinen, farblosen Niederschlag.

0.3482 g Sbst.: 0.1900 g CdSO_4 . — 0.3828 g Sbst.: 0.2110 g CdSO_4 . —
 0.4010 g Sbst.: 0.3034 g AgCl . — 0.2706 g Sbst.: 39.0 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. —
 0.2586 g Sbst.: 37.0 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$. Ber. Cd 29.48, ClO_3 43.77, NH_3 26.75.
 Gef. » 29.44, 29.72, » 44.08, » 24.50, 24.32.

Der zu geringe Gehalt an Ammoniak rührt auch hier wieder davon her, daß ein Teil des Ammoniaks im Molekül durch Wasser ersetzt ist. Erhitzt man die Verbindung im trocknen Ammoniakstrom, so destilliert das Wasser in Tröpfchen ab. Die Verbindung $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 5\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ würde nur 22.23% NH_3 erfordern.

Die Dichte der Verbindung wurde zu 1.781 und 1.775, im Mittel zu 1.78 gefunden, die Dissoziationswärme ergibt sich zu 14.1 Cal. bei Atmosphärendruck. Die mehrfach aufgenommene Tensionskurve verläuft gegen die Normalkurve in ihrem unteren Ende ein wenig zu flach, in ihrem oberen etwas zu steil.

Temp: 69° 82° 94° 103.5° 116.5° 122°
 Druck: 89 156 241 330 530 772 mm

Cadmium-tetramminchlorat, $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. — Hält man das Hexamin einige Zeit bei etwa 120° , wobei fortdauernd Ammoniak entweicht, so hinterbleibt eine Substanz, die wahrscheinlich ein Tetrammin ist. Sie enthielt 17.4 NH_3 , während das Tetrammin 19.58% beansprucht. Da sie aber bei 120° bereits einen recht merklichen Ammoniakdruck besitzt, so ist der etwas zu geringe Ammoniakgehalt erklärlich. Auch von dieser Verbindung wurden einige Drucke aufgenommen:

Temp.: 116.5° 125.5° 136°
 Druck: 117 174 335 mm

Nach Extrapolation auf Atmosphärendruck ergibt sich die Dissoziationswärme zu 15.4 Cal.

Kobalt-amminchlorate. — Versetzt man in einer Wasserstoffatmosphäre eine konzentrierte Lösung von Kobaltchlorat mit kon-

zentriertem Ammoniak, so erhält man einen rosafarbenen höchst oxydablen krystallisierten Körper, der jedenfalls das Hexamminchlorat ist. Wäscht man ihn aber zur Entfernung der Mutterlauge mit Alkohol, so gibt er Ammoniak ab, geht in das Tetrammin über und nimmt eine schmutziggüne Farbe an. In dieser Form ist er nicht allzu oxydabel, färbt sich aber doch beim Liegen an der Luft unter Oxydation gelbbraun. Die Analysenzahlen sind bereits durch Oxydation beeinflusst. Auf Tensionsbestimmung wurde in Anbetracht der nicht völligen Reinheit der Substanz verzichtet.

0.2064 g Sbst.: 0.1148 g CoSO_4 . — 0.2146 g Sbst.: 28.1 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Co}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. Ber. Co 20.02, NH_3 23.14.

Gef. » 21.17, » 22.25.

Eine Manganoverbindung läßt sich zwar darstellen, ist aber äußerst zersetzlich.

Ammin-Bromate.

Kupfer-tetramminbromat, $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. — Die Verbindung wurde bereits von Rammelsberg¹⁾ erhalten. Sie bildet getrocknet eine ultramarinblaue, verfilzte, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse, die bei Zimmertemperatur kein Ammoniak mehr aufnimmt. Ihre Dichte betrug 2.34 bzw. 2.29, im Mittel 2.31.

0.3258 g Sbst.: 0.0680 g Cu_2S . — 0.2620 g Sbst.: 25.5 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.2752 g Sbst.: 26.5 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. Ber. Cu 16.41, NH_3 17.55.

Gef. » 16.66, » 16.56, 16.39.

Nickel-hexamminbromat, $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$. — Rammelsberg erhielt durch Fällung einer ammoniakalischen Nickelbromatlösung mit Alkohol ein Diammin. Man kann jedoch das Hexammin erhalten, wenn man die möglichst konzentrierte Lösung des Bromates mit Ammoniakgas sättigt und mit alkoholischem Ammoniak fällt. Dabei entsteht ein hellviolett, homogenes Krystallpulver, das rasch aus der Mutterlauge zu entfernen ist, da es, besonders bei Ammoniakverlust, leicht wieder in Lösung geht und einer weißen Substanz, wahrscheinlich Ammoniumbromat, Platz macht. Drei Dichtebestimmungen ergaben die Werte 2.01, 2.00 und 1.98, im Mittel 1.99.

0.3175 g Sbst.: 0.1190 g NiSO_4 . — 0.2230 g Sbst.: 30.65 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$. Ber. Ni 14.09, NH_3 24.49.

Gef. » 14.20, » 23.41.

Zink-tetramminbromat, $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. — Durch Verdunsten einer ammoniakalischen Zinkbromatlösung über Kalk erhielt Rammels-

¹⁾ Pogg. Ann. 55, 69 [1849].

berg eine Verbindung $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 2\text{NH}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. Durch Fällung mit Alkohol will er nur Hydroxyd erhalten haben. Diese Resultate entsprechen nur der zufälligen Konzentration der Lösungen Rammelsbergs. Verfährt man wie oben beim Nickel-hexamminbromat beschrieben, so erhält man das Zink-tetramminbromat als feinkrystallinischen Niederschlag. Drei Dichtebestimmungen ergaben 2.25, 2.28 bzw. 2.27, im Mittel 2.27.

0.4405 g Sbst.: 0.1074 g ZnS . — 0.2988 g Sbst.: 28.9 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. Ber. Zn 16.80, NH_3 17.47.

Gef. » 16.37, » 16.43.

Cadmium-tetramminbromat, $\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. — Rammelsberg will ein Cadmium-triamminbromat erhalten haben; seine Analysenzahlen lassen nicht darauf schließen, daß ihm ein einheitliches Produkt vorlag. Das Tetrammin fällt bereits ohne Alkoholzusatz aus konzentrierten wäßrigen Cadmiumbromatlösungen als feinkrystallinischer Niederschlag aus. Drei Dichtebestimmungen ergaben: 2.56, 2.53, 2.49, im Mittel 2.53.

0.3404 g Sbst.: 0.1628 g CdSO_4 . — 0.2570 g Sbst.: 22.7 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. Ber. Cd 25.77, NH_3 15.58.

Gef. » 25.79, » 15.02.

Ammin-Jodate.

Kupfer-amminjodate, $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$ und $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. — Wasserfreies Kupferjodat soll nach Ditte¹⁾ beim Vermischen einer höchst konzentrierten, siedenden Kupfernitratlösung, die ein Drittel ihres Volumens Salpetersäure enthält, mit einer konzentrierten heißen Lösung von Natriumjodat oder Jodsäure entstehen, wenn die Flüssigkeit eine Zeitlang auf 70—80° erhalten wird. Der hierbei ausfallende blaugrüne, feine Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, ein schweres, hellgrünes Krystallpulver darstellt, ist jedoch nicht wasserfrei, sondern enthält ein Molekül Wasser.

0.0706 g Sbst.: 0.0575 g JO_3 .

$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$. Ber. JO_3 84.62.

$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$. » » 81.28. Gef. JO_3 81.44.

Durch Erhitzen im Trockenschrank auf 240° kann man die Verbindung unzersetzt entwässern:

0.0940 g Sbst.: 0.0794 g JO_3 .

$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$. Ber. JO_3 84.62. Gef. JO_3 84.47.

Dabei hatte das Salz seine Farbe gewechselt; es färbte sich hellbraun, ohne daß freies Jod darin nachweisbar war. Seine Dichte wurde zweimal zu 4.83 gefunden.

¹⁾ Ditte, A. ch. [6] 21, 177 [1890].

Die Aufnahme von Ammoniakgas durch das wasserfreie Salz, die nach Ditte zum Tetrammin führen soll, vollzieht sich sehr langsam. Vier Moleküle waren erst im Laufe eines Monats aufgenommen worden, ohne daß ein Ende der Gewichtszunahme erreicht war.

Zu einem besser definierten Ammoniakat gelangt man auf nassem Wege. Auch hier liegt bereits eine Angabe von Ditte vor, die ebenso unrichtig ist, wie die oben erwähnten; er will nämlich eine Substanz von der Formel $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 8 \text{NH}_3, 4 \text{H}_2\text{O}$ erhalten haben. Andere Angaben der Literatur beziehen sich ebenfalls auf Zufallsprodukte oder sind ganz unrichtig; dagegen erhält man auf folgende Weise das Diaquo-tetrammin, das vielleicht schon Rammelsberg¹⁾ in Händen hatte:

Man löst Kupferjodat in konzentriertem Ammoniak und leitet weiter gasförmiges Ammoniak hinzu. Es scheiden sich tiefblaue Krystalle aus, die große, glänzende Prismen bilden und zu Krusten verwachsen können.

0.4200 g Sbst.: 0.0644 g Cu_2S . — 0.0848 g Sbst.: 0.0573 g JO_3 . — 0.2064 g Sbst.: 15.58 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 4 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 12.28, JO_3 67.61, NH_3 13.14.
Gef. » 12.24, » 67.57, » 12.83.

Zur Darstellung eines wasserfreien Ammins wurde die Verbindung bei 110° in einem Glasrohr im Ammoniakstrom so lange digeriert, als noch Wasser abdestillierte. Dann wurde im Ammoniakstrom erkalten gelassen und so lange weiter mit Ammoniak behandelt, als sich das Gewicht noch änderte. Das Präparat war ein Pentammin:

0.3718 g Sbst.: 0.0602 g Cu_2S . — 0.1072 g Sbst.: 0.0763 g JO_3 . — 0.2221 g Sbst.: 20.55 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 5 \text{NH}_3$. Ber. Cu 12.75, JO_3 70.20, NH_3 17.05.
Gef. » 12.94, » 71.11, » 15.72.

Die völlige Sättigung mit Ammoniak hätte noch sehr lange Zeit erfordert. Der regelmäßige Verlauf der Tensionskurve, der auch nach Absaugen von noch etwas mehr Ammoniak derselbe blieb, zeigte, daß zu ihrer Aufnahme die Ammoniakanlagerung genügend vorgeschritten war.

Temp.: 50.5°	65°	75°	82°	84.5°
Druck: 141	260	440	640	719 mm

Die Dissoziationswärme ergibt sich zu 12.7 Cal., die Dichte betrug in zwei Bestimmungen 2.72. Pumpete man Ammoniak ab, bis der Druck merklich sank, so enthielt der Rückstand noch 13.05% NH_3 , während der Verbindung $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 4 \text{NH}_3$ 14.12% entsprechen.

Nickel-amminjodate, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5 \text{NH}_3$ und $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5 \text{NH}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$. — Wasserfreies Nickeljodat, dargestellt nach Meusser²⁾, besitzt die Dichte 5.08 bzw. 5.06, im Mittel 5.07; es addiert zwar gasförmiges

¹⁾ Rammelsberg, Chem. Abhandl. 42, Berlin 1888.

²⁾ Meusser, B. 34, 2437 [1901].

Ammoniak, aber so langsam, daß nach mehrmonatlichem Stehen in einem langsamen Ammoniakstrome erst etwa zwei Moleküle aufgenommen waren. Beim Behandeln von Nickeljodat mit wäßrigem Ammoniak erhält man leicht Ammoniumjodat als Nebenprodukt; um reines Nickel-amminjodat zu bekommen, sättigt man allmählich eine Lösung von Nickeljodat in zunächst nicht zu konzentriertem Ammoniak mit Ammoniakgas, wobei fast regelmäßig zuerst Ammoniumjodat ausfällt. Dies filtriert man sehr rasch ab und läßt die Mutterlauge kurze Zeit stehen. Das Ammoniakat krystallisiert daraus in glänzenden, rot-violetten Krystallen, die unter dem Mikroskop würfel- bis säulenförmig erscheinen. Es ist noch wasserhaltig.

0.5060 g Sbst.: 0.2630 g Ni-Dimethylglyoxim. — 0.0724 g Sbst.: 0.0463 g JO_3 . — 0.0916 g Sbst.: 0.0584 g JO_3 . — 0.2460 g Sbst.: 22.52 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.3000 g Sbst.: 27.28 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.2618 g Sbst.: 23.43 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3, 3\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Ni 10.72, JO_3 63.90, NH_3 15.52,

Gef. » 10.55, » 63.95, 63.76, » 15.57, 15.46, 15.20.

Zur Darstellung eines wasserfreien Präparates wurde verfahren, wie oben beim Kupfer-pentamminjodat beschrieben. Auch hier wurde ein Pentammin erhalten. Seine Farbe ist hellviolet, seine Dichte wurde zu 2.93 und 3.01, im Mittel zu 2.97 gefunden.

0.6232 g Sbst.: 0.3544 g Ni-Dimethylglyoxim. — 0.0878 g Sbst.: 0.0624 g JO_3 . — 0.2500 g Sbst.: 24.30 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$. Ber. Ni 11.90, JO_3 70.88, NH_3 17.22.

Gef. » 11.55, » 71.07, » 16.53.

Die Aufnahme der Tensionskurve gelingt nicht so leicht, wie bei der Kupferverbindung. Bei höheren Temperaturen scheint bereits Zersetzung einzutreten. Dennoch ließen sich folgende Werte ermitteln:

Temp.:	53°	65°	77°	79°
Druck:	179	365	670	905 mm

Die Dissoziationswärme beträgt 12.5 Cal.

Zink-tetramminjodat, $\text{Zn}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. — Wasserfreies Zinkjodat, dargestellt nach Ditte, muß noch einige Zeit auf 200° erhitzt werden, um die letzten Wasserspuren zu verlieren.

Bei 100° getrocknet erhielt es nur 82.73 % JO_3 anstatt 84.26, nach zweistündigem Erhitzen auf 200° war der Gehalt an JO_3 auf 83.26 % gestiegen, nach vierstündigem auf 83.87 %.

0.0874 g Sbst.: 0.0733 g JO_3 .

Die Dichte des wasserfreien Salzes wurde zu 4.99 und 4.97 gefunden, im Mittel demnach 4.98. Im Ammoniakstrom addierte das

wasserfreie Salz innerhalb eines Tages bereits mehr als 2 Mol. Ammoniak, innerhalb einiger weiterer Tage ein drittes, innerhalb einer Woche das vierte, dann nichts mehr.

4.1302 g Sbst. addierten in 10 Tagen 0.6680 g NH_3 ; ber. für 4 Mol. 0.6788 g.

Rascher erhält man die gleiche Substanz auf nassem Wege durch Einleiten von Ammoniakgas in eine ammoniakalische Lösung von Zinkjodat. Sie fällt bald in mikroskopischen, weißen, langen Krystallnadeln aus, setzt sich auch bei längerer Behandlung in strahlenförmigen Krystallaggregaten an der Gefäßwandung an.

0.2976 g Sbst.: 0.0608 g ZnS. — 0.1050 g Sbst.: 0.0763 g JO_3 . — 0.1054 g Sbst.: 0.0766 g JO_3 . — 0.2512 g Sbst.: 19.85 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.1870 g Sbst.: 14.57 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Zn(JO_3)₂, 4 NH_3 . Ber. Zn 13.53, JO_3 72.40, NH_3 14.07.
Gef. » 13.71, » 72.67, 72.68, » 13.42, 13.26.

Die getrocknete Substanz nimmt beim Behandeln mit gasförmigem Ammoniak in einer Kältemischung nicht an Gewicht zu. Ihre Dichte beträgt 2.83 bzw. 2.81, im Mittel 2.82. Die Dissoziationswärme berechnet sich aus der Dissoziationstemperatur zu 15.0 Cal.

Bei Aufnahme der Dissoziationskurve wurde eine Überhitzungserscheinung beobachtet: der Druck war bis 145° sehr gering und stieg bei dieser Temperatur plötzlich zu mehr als Atmosphärendruck, worauf er konstant blieb. Nachdem bei niedrigerer Temperatur das Ammoniakgas resorbiert worden war, ergab eine zweite Aufnahme eine normale Kurve:

Temp.:	77°	91.5°	106.5°	119°	130°
Druck:	44	81	141	242	356 mm

Die Berechnung nach Ramsay-Young führt bei etwa 144° zu Atmosphärendruck.

Cadmium-tetramminjodat, $\text{Cd}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$. — Cadmiumjodat, das noch etwas Wasser enthält, läßt sich nach Angaben Rammelsbergs¹⁾ darstellen. Bei 100° getrocknet, enthält dieser Körper 73.97 % JO_3 , während wasserfreies Salz 75.68 % JO_3 enthalten soll. Bei achtstündigem Erhitzen auf 160° entstand eine fast wasserfreie Verbindung:

0.0700 g Sbst.: 0.0526 g JO_3 .

$\text{Cd}(\text{JO}_3)_2$. Ber. JO_3 75.68. Gef. JO_3 75.14.

Die Substanz war schwach bräunlich gefärbt, ohne daß sich freies Jod in ihr nachweisen ließ. Ihre Dichte betrug 6.46 bzw. 6.50, im Mittel 6.48. Sie vermochte innerhalb eines Tages etwa zwei Mole-

¹⁾ Rammelsberg, Pogg. Ann. 44, 566.

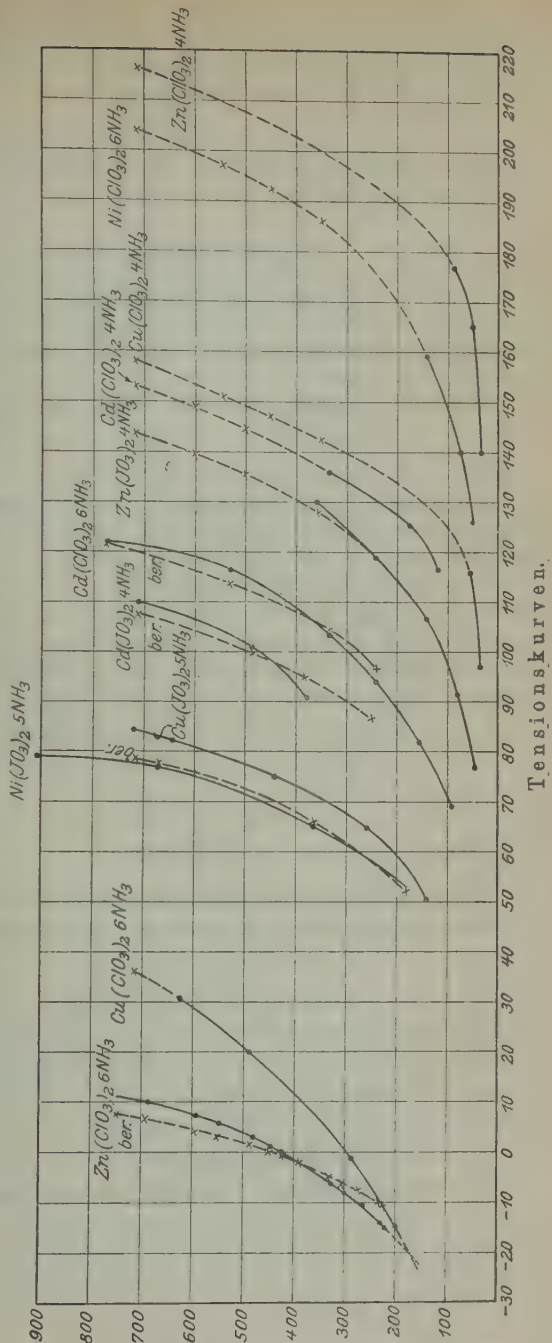
kühle Ammoniakgas anzulagern, die weitere Anlagerung vollzog sich aber sehr langsam, schon das dritte Molekül war erst nach zehn Tagen aufgenommen worden. Ditte¹⁾ will im Maximum vier Moleküle Ammoniak angelagert haben.

2.7560 g Subst. addierten in 10 Tagen 0.3034 g NH_3 ; ber. für 3 Mol.: 0.3044 g NH_3 .

Auf nassem Wege konnte Rammelsberg kein definiertes Produkt erhalten. Ditte beschreibt dagegen eine Verbindung $\text{Cd}(\text{JO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $2\text{H}_2\text{O}$, jedenfalls ein Zufallsprodukt. Die Zusammensetzung

des beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine Lösung von Cadmiumjodat entstehenden Niederschlages entspricht in Wahrheit der Formel $\text{Cd}(\text{JO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Diese Substanz bildet mikroskopische, polygonale Säulen, die sich zuweilen zu schönen, sternförmigen Aggregaten vereinigen.

¹⁾ Ditte, A. ch. [6] 21, 167 [1890].



0.5822 g Sbst.: 0.2270 g CdSO₄. — 0.0895 g Sbst.: 0.0595 g JO₃. —
0.0654 g Sbst.: 0.0436 g JO₃. — 0.2875 g Sbst.: 21.05 ccm $\frac{v}{10}$ -H₂SO₄.

Cd(JO₃)₂, 4NH₃. Ber. Cd 21.20, JO₃ 65.98, NH₃ 12.82.
Gef. » 21.02, » 66.48, 66.67, » 12.45.

Die Dichte des Tetrammins betrug 3.23, 3.26 und 3.20, im Mittel 3.23. Seine Tension betrug bei

Temp.:	91°	101°	110°
Druck:	381	486	709 mm.

Hieraus berechnet sich die Dissoziationswärme zu 13.7 Cal. Versuche, in der Kälte weitere Ammoniakmoleküle anzulagern, führten zu keiner Gewichtsvermehrung; aber die so vorbehandelte Substanz zeigte wesentlich abweichende Tensionswerte:

Temp.:	23.5°	31°	41.5°	54°	65°
Druck:	56	95	169	202	222 mm

Diese hohen Drucke sind vielleicht nur Folge adsorbierenden Ammoniaks.

Die beigegebene Kurventafel enthält in ausgezogenen Linien die tatsächlich gemessenen Druck-Temperaturkurven, in gestrichelten Linien diejenigen Kurventeile, die sich durch Berechnung ergeben. Im einzelnen muß hier auf die Dissertation von A. Jahnsen verwiesen werden. Die Berechnung erfolgte teilweise nach Ramsay-Young, indem die Tensionskurve des Kupferpentamminjodates (willkürlich) als Normalkurve benutzt wurde, teilweise unter der gleichfalls nur beschränkt zulässigen Voraussetzung, daß die ermittelten Explosionspunkte der Temperatur entsprechen, bei der die Substanzen Atmosphärendruck erreichen (vergl. Einleitung).

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

8. Frédéric Reverdin und Armand de Luc: Einwirkung von Kalilauge auf das Nitroamin des Dinitro-4.6-monomethyl-3-anisidins.

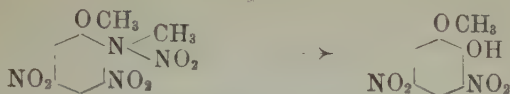
(Eingegangen am 22. Dezember 1914.)

Gelegentlich unserer Versuche über die Nitrierung von Dimethyl-m-anisidin, deren Resultate wir letzthin veröffentlichten¹⁾, haben wir eine Verbindung von noch unbekannter Konstitution erwähnt, die man durch die Einwirkung von Kalilauge auf das Nitroamin des Dinitro-4.6-monomethyl-3-anisidins erhält.

Man weiß aus früheren Untersuchungen, daß man in gewissen substituierten Verbindungen sehr leicht die Nitromethylaminogruppe $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ durch Hydroxyl ersetzen kann, wenn man sie mit Kalilauge erwärmt;

¹⁾ B. 47, 1537 [1914].

dies ist, um nur unserem Nitroamin analoge Verbindungen zu berücksichtigen, z. B. der Fall beim Dinitro-3.5-nitromethylamino-2-anisidin, welches nach Grimaux und Lefèvre¹⁾ das Dinitro-guajacol ergab, entsprechend:



ferner beim Dinitro-3.5-nitromethylamino-4-anisidin, welches wir²⁾ vermittle der gleichen Reaktion in den Monomethyläther des entsprechenden Dinitro-hydrochinons verwandelt haben, entsprechend:



und auch bei vielen anderen analogen Verbindungen.

Wir vermuteten, daß wir, von dem Dinitro-4.6-nitromethylamino-3-anisidin ausgehend, vielleicht dieselbe Substituierung bewirken und so einen Monomethyläther des Dinitro-4.6-resorcins erhalten könnten:



welcher schon von verschiedenen Autoren hergestellt worden ist und dessen Konstitution genau bekannt ist. Man konnte indessen Zweifel hegen, ob auch die durch unser Nitroamin angegebene Konstitution wirklich ganz genau ist. In diesem Fall sollte die Beweglichkeit der Gruppe $\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array}$ in dieser Verbindung geringer sein als die Beweglichkeit derselben Gruppe in den zwei erstgenannten Verbindungen, in denen sie einer »Nitrogruppe« und einer »Methoxygruppe« oder zwei »Nitrogruppen« benachbart ist. Die Erfahrung hat gezeigt, daß unser Zweifel berechtigt war, was der angegebenen Konstitution entspricht.

Wir haben während $\frac{3}{4}$ Stunden 1 g Dinitro-4.6-nitromethylamino-3-anisidin (Schmp. 138°), mit 1.1 g Kali, gelöst in 22 ccm Äthylalkohol, auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich braun, es bildet sich ein Niederschlag und man bemerkt den charakteristischen Geruch von Methylamin. Nun wurde alles in Wasser

¹⁾ Bl. [3] 6, 418 [1891].

²⁾ J. pr. [2] 84, 554 [1911].

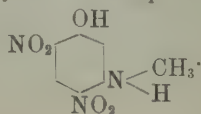
gegossen, mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag, um ihn zu reinigen, in das Bariumsalz umgewandelt, welches wenig löslich ist und in schönen braunen Nadeln krystallisiert. Wenn man dieses Salz auflöst und durch Salzsäure zersetzt, gibt es einen Niederschlag, welcher, nachdem er mehrere Male in wäßrigem Aceton umkrystallisiert worden ist, schöne schwachgelb-goldglänzende Blättchen darstellt und bei 182° schmilzt. Wenn man die Mutterlaugen mit Äther auszieht, so erhält man, allerdings in kleiner Menge, ein Produkt, welches sich als dickes Öl absetzt, und das mit einer Mischung von Benzol und Ligroin in der Wärme behandelt, sich darin teilweise löst. Es bilden sich beim Erkalten schwachgelbe Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 108° , entsprechend dem Schmelzpunkt des Monomethyläthers des Dinitro-2,4-resorcins, was anzeigen würde, daß das Nitroamin vielleicht eine kleine Menge des Nitroderivates in 2,4-Stellung enthält, aber die Menge war so klein, daß wir nicht imstande waren, zu entscheiden, ob es sich nicht um das Dinitro-4,6-Derivat vom Schmp. 110.5° handelt, das nebenbei hätte entstehen können. Diese Bildung erklärt jedenfalls den beobachteten Geruch von Methylamin.

Das bei 182° schmelzende Produkt veränderte sich beim Kochen auf dem Wasserbade mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge nicht.

Es bildet sich übrigens gleichfalls, wenn man eine wäßrige Lösung von Kaliumhydroxyd anwendet. Die neue Verbindung (Schmp. 182°) ist leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure, ohne Veränderung selbst bei Wasserbadtemperatur. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4 greift es in der Kälte nicht an, es löst sich aber bei gewöhnlicher Temperatur in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52 mit violetter Färbung und zwar nach einigen Minuten. Bei Zugabe von Wasser wird die Lösung gelblich, und wenn man die Lösung, der man vorher Natriumacetatlösung zugesetzt hat, mit Äther auszieht, so erhält man eine Verbindung, welche aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in kleinen prismatischen Krystallen von schwach gelber Farbe krystallisiert und bei 173° schmilzt.

Die neue Verbindung vom Schmp. 182° krystallisiert leicht aus verdünnter Essigsäure, sowie aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol.

Die Analyse, sowie unsere Versuche haben gezeigt, daß sie das Dinitro-4,6-monomethylamino-3-phenol ist:



0.1257 g Sbst.: 0.1819 g CO₂, 0.0368 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 22.80 ccm N (24°, 758 mm).

C₇H₇O₅N₃. Ber. C 39.44, H 3.29, N 19.71.

Gef. » 39.45, » 3.34, » 19.96.

Die Konstitution dieser Verbindung wurde dadurch bewiesen, daß man ihr Silbersalz $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade als Emulsion in Methylalkohol erwärmt, wobei es sich in den Methyläther des Dinitro-4.6-methylamino-phenols umwandelt, welcher von Blanksma¹⁾ und von uns²⁾ beschrieben worden ist und den Schmp. 198° (200°, Reverdin und de Luc) besitzt.

In der Reaktion von Ätzkali auf das Dinitro-4.6-nitromethylamino-3-anisidin ist also nicht die Nitromethylaminogruppe durch das Hydroxyl ersetzt, sondern es sind die Methylgruppe der »Methoxy« und die Nitrogruppe der »Nitroamino« gleichzeitig eliminiert und durch Wasserstoffatome substituiert worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Genf.

9. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Arsenit auf Nitroso-methylurethan.

(Eingegangen am 6. Januar 1915.)

Die Beobachtung, daß aromatische Diazoverbindungen, z. B. normales Diazobenzol-natrium³⁾, tertiäres Natriumarsenit glatt zu Natriumarsenat unter Bildung von Benzol und Stickstoff nach:

$C_6H_5.N:N.O.Na + AsO_3Na_3 + H.OH = C_6H_6 + N_2 + AsO_4Na_3 + NaOH$
zu oxydieren vermag im Gegensatz zum *iso*-Diazobenzol-natrium, welches ohne Einwirkung⁴⁾ darauf ist, hat mich veranlaßt, einige

¹⁾ R. 8, 276. ²⁾ l. c. ³⁾ B. 45, 821 [1912].

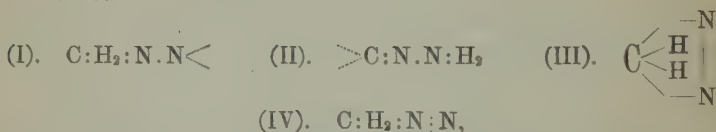
⁴⁾ Dieses auffällige Verhalten der normalen und der *iso*-Diazoverbindungen habe ich mit dem Vorhandensein einer reaktiven Atomgruppe in den ersteren zu erklären versucht, indem ich den normalen Diazo-Alkaliverbindungen die folgenden, im Prinzip unter sich ganz gleichen Konstitutionsformeln mit höherwertigem Sauerstoff bzw. Stickstoff:

$C_6H_5.N:N.O.Na$ oder $C_6H_5.N:N.O.Na$ oder $C_6H_5.N:N.O.Na$ zuschrieb. Mit diesen Konstitutionsformeln sind alle Reaktionen der Diazoverbindungen in übersichtlicher Weise gleich gut und leicht wiederzugeben, ohne daß man zu Atomwanderungen, wie sie beim Übergang der Diazoniumsäuresalze nach Blomstrand zu den Diazoniumalkalisalzen nach Kekulé angenommen werden müssen, seine Zuflucht zu nehmen braucht.

aliphatische Diazoverbindungen wie Diazomethan und Diazoessigester, insbesondere aber Nitroso-methylurethan, die Grundsubstanz für die Darstellung von Diazomethan, der Einwirkung von tertiärem Natriumarsenit zu unterwerfen.

Dabei stellte sich heraus, daß aliphatische Diazoverbindungen wie Diazomethan und Diazoessigester tertiäres Natriumarsenit nicht zu oxydieren vermögen etwa unter Bildung von Arsenat, Stickstoff und Methan bezw. Essigester, daß dagegen das Nitroso-methylurethan, aus welchem durch Einwirkung von Lauge als Zwischenprodukt normales Diazomethan-Alkali (Alkali-methylazotat), $\text{CH}_3.\text{N}:\text{N}.\text{ONa}$, sich bildet, stürmisch mit AsO_3Na_3 in Reaktion tritt, unter Bildung von Arsenat und Entweichen von Stickstoff und Methan.

Die Nichteinwirkung von Diazomethan und Diazoessigester auf tertiäres Alkaliarsenit, die glatte Addition derselben an Organomagnesiumverbindungen nach E. Zerner¹⁾, insbesondere aber ihre Eigenschaft, Mercurichlorid und Cuprichlorid zu Mercurchlorid und Cuprochlorid zu reduzieren nach Bredig und H. W. Fränkel, sprechen für die ungesättigte, offene Strukturformel von E. Zerner (I.) bezw. Staudinger und Kupfer (II.). Auch die von Curtius zuerst aufgestellte, ringförmige Strukturformel (III.) ist mit der Nichteinwirkung von Diazomethan auf Arsenit noch ganz gut vereinbar, aber nicht mehr die von Angeli, Thiele aufgestellte Diazoniumformel (IV.),



dagegen würde die letztere (IV.) in Hydratform und in Verbindung mit einer reaktiven Atomgruppe, wie ich sie bei den aromatischen Diazoverbindungen (s. o.) angenommen habe, als:

$\text{CH}_3.\text{N}:\text{N}:\text{O}.\text{Na}$ oder $\text{CH}_3.\text{N}:\text{N}.\ddot{\text{O}}.\text{Na}$ oder $\text{CH}_3.\text{N}:\text{N}.\ddot{\text{O}}.\text{Na}$ die oxydierenden Eigenschaften von normalem Diazomethan-natrium am besten wiedergeben.

Einwirkung von Arsenit auf Nitroso-methylurethan.

Eine Auflösung von 4 g As_2O_3 in 8 ccm frisch ausgekochter 30-prozentiger Natronlauge wurde mit 20 ccm ausgekochter Natronlauge (1 + 1) vermischt. Zu dieser erkalteten Mischung wurden 2.6 g Nitroso-methylurethan gegeben und mit einander verrührt. Unter

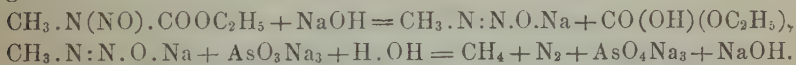
¹⁾ M. 34, 849 und 871 [1913].

intensiver Gelbfärbung und schwacher Erwärmung trat weiter keine Reaktion (Gasentwicklung) ein. Erst auf allmählichen Zusatz von 20 ccm Wasser fand langsame Gasentwicklung statt, welche nach Zusatz von 5 ccm Methylalkohol stürmisch wurde. Das Gas zeigte einen dumpfen, muffigen Geruch und bestand aus Stickstoff, Methylamin (mit Salzsäure weiße Nebel) und Methan. Durch die stürmische Gasentwicklung war die Wand des Entwicklungsgefäßes mit blau-violetten Tröpfchen bedeckt, welche beim Schütteln mit der farblosen Reaktionsflüssigkeit unter Entfärbung wieder verschwanden. Die meist farblose, manchmal auch schwach gelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit erstarrte zu einem Brei von farblosen Krystallnadeln, welche die Reaktionen von Natriumarsenat zeigten. Die direkt ausgeschiedene, krystallisierte Ausbeute an $\text{AsO}_4\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ schwankte bei verschiedenen Versuchen zwischen 3.5 und 7.5 g statt berechnet 13 g.

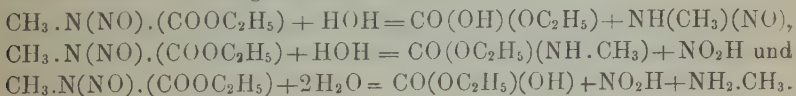
Nebenbei sei noch die auffällige Tatsache erwähnt, daß beim Arbeiten mit verdünnter Arsenitlösung und 10-prozentiger Lauge gar kein Arsenat erhalten werden kann, auch nicht, wenn man durch Eindampfen die Lösung konzentriert. Dabei entstand wohl gelbes Diazomethangas, welches jedoch mit Arsenit (s. u.) nicht reagiert.

Außer Nitrit (mit Diphenylamin-Schwefelsäure gleich Blaufärbung) wurden in der Reaktionsflüssigkeit bei der Destillation mit Phosphorsäure geringe Mengen einer Säure erhalten, welche Mercurichlorid zu Mercuriochlorid zu reduzieren vermochte (Ameisensäure?).

Bei Anwendung von 2.6 g Nitroso-methylurethan wurden zwischen 250 und 280 ccm Gas bei 15° und 743 mm Druck erhalten. Der Verlauf der Reaktion dürfte hauptsächlich nach den Gleichungen stattgefunden haben:



Daneben dürften auch noch die von von Pechmann¹⁾ bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitroso-methylurethan beobachteten drei Nebenreaktionen stattgefunden haben:



Einwirkung von Arsenit auf Diazomethan.

Das zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Diazomethan war hergestellt worden 1. nach E. Zerner²⁾ durch Destillation von 5 ccm Nitroso-methylurethan in 30 ccm Äther und 6 ccm 25-prozentiger methylalkoholischer Kalilauge, 2. nach Staudinger und Kupfer³⁾ aus Hydrazin, alkoholischer Kalilauge und Chloroform.

¹⁾ B. 31, 2641 [1898].

²⁾ loc. cit.

³⁾ B. 45, 505 [1912].

Die gelbe, ätherische Diazomethanolösung wurde mit einer Lösung von 6 g As_2O_3 in 25 ccm ausgekochter Natronlauge (1 + 1) solange bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis die gelbe Lösung fast farblos war, wozu ungefähr 1 Stunde gebraucht wurde. Der entstandene Stickstoff wurde von Zeit zu Zeit abgelassen. Aus der erhaltenen Reaktionsflüssigkeit, welche durch Erwärmen von Äther befreit wurde, konnte kein Arsenat gewonnen werden. Es hat somit keine Einwirkung von Arsenit auf Diazomethan stattgefunden.

Einwirkung von Arsenit auf Diazoessigester.

Der zu den nachstehenden Versuchen verwendete Diazoessigsäureäthylester wurde nach Th. Curtius¹⁾ aus 25 g salzsaurem Glykokoll-ester hergestellt. Der gelbgrüne Diazoessigester, mit einer konzentrierten warmen Arsenitlösung (6 g As_2O_3 in 25 ccm ausgekochter Natronlauge (1 + 1)) geschüttelt, entfärbte sich sofort unter Gasentwicklung, wobei sich die Arsenitlösung anfangs gelbrot, später rotbraun färbte. Außerdem trat der Geruch nach Essigsäureäthylester und nach bitteren Mandeln auf. Cyanwasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Da jedoch die Bildung von Arsenat nicht nachzuweisen war, so hat auch hier keine Einwirkung von Arsenit auf Diazoessigester stattgefunden.

Was aus dem Diazomethan bzw. Diazoessigester geworden ist, wurde nicht untersucht, da es nicht weiter interessierte.

Die Einwirkung von Arsenit wird weiter fortgesetzt.

Weißenburg in Bayern, Januar 1915.

10. R. Stoermer und E. Barthelmes: Zur Kenntnis des Cumaranon und über ein neues *N*-*O*-haltiges Ringsystem²⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 8. Januar 1915.)

Vor einer Reihe von Jahren haben R. Stoermer und W. König³⁾ aus dem 2-Aminoderivat des Cumarans⁴⁾ durch salpetrige Säure das

Nitrit des Cumaronols, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$, erhalten, aus dem durch Ver-
CH.O.NO

¹⁾ J. pr. [2] 38, 396 [1888].

²⁾ Auszug aus der Dissertation von Ernst Barthelmes. Rostock 1911.

³⁾ B. 39, 492 [1906].

⁴⁾ Die Bezeichnung des Dihydroderivates des Cumarons als »Cumaran« sowie seiner Ketoabkömmlinge als Cumaranon usw. ist durch eine lange Reihe

seifung ein Alkohol des Cumarans, das Cumaranol; nicht oder wenigstens nicht mit Sicherheit gewonnen werden konnte. Nachdem durch neuere Untersuchungen von v. Auwers und Müller¹⁾, sowie von Fries und Finck²⁾ das Cumaranon, das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Cumaran-amins, sowie seine Homologen leichter zugänglich geworden waren, glaubten wir möglicherweise in einem substituierten Cumaranon ein geeigneteres Material finden zu können, aus dem ein solcher Alkohol in stabilerer Form zu isolieren wäre. Wir wählten das bequem zugängliche 4-Methyl-cumaranon und erhielten in derselben Reaktionsfolge wie früher auch den Salpetrigsäureester des Methyl-cumaranols, der aber auch bei vorsichtigster Verseifung sofort in Cumaron und Salpetrigsäure zerfiel, so daß ein Oxy-cumaran bisher in reinem Zustande unbekannt geblieben ist. Dieser außerordentlich leichte Zerfall legte den Gedanken nahe, das Cumaranon und seine Derivate der Einwirkung der Grignardschen Lösungen zu unterwerfen, um auf diese Weise aus den entstandenen und leicht wieder zerfallenden tertiären Alkoholen zu substituierten Cumaronen zu gelangen, die nach den älteren Verfahren nicht immer gerade leicht zugänglich waren. Während aber das Cumaranon sich gegen Hydroxylamin, Semicarbazid u. a. durchaus wie ein Keton verhält, reagiert es mit den Halogenmagnesiumverbindungen anscheinend zum größeren Teile wie das tautomere Oxy-cumaron, so daß trotz eines großen Überschusses an Grignardschem Reagens das meiste Keton unangegriffen blieb und nur ein kleinerer Anteil in das erwartete Homologe des Cumarons überging. Nach den inzwischen bekannt gewordenen Untersuchungen von K. H. Meyer ist anzunehmen, daß das Keton in der ätherischen Lösung größtenteils enolisiert ist, während in anderen Lösungsmitteln das Gleichgewicht sich voraussichtlich mehr zugunsten der Ketoform verschieben dürfte und somit bessere Ausbeuten zu erwarten wären.

Gelegentlich einiger Kondensationsversuche mit dem Cumaranon wurde auch die schon von dem einen von uns mit P. Atenstädt³⁾ ausgeführte Kondensation von Cumaranon und *o*-Nitrobenzaldehyd noch einmal in den Kreis der Untersuchung gezogen, um womöglich

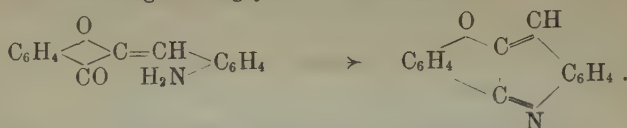
von Untersuchungen festgelegt. Neuerdings bezeichnen Borsche und Geyer (B. 47, 1160 [1914]) das längst in Phenylchroman umgetaufte Phenyldihydro-cumaran von Harries nicht zum Vorteil einer einheitlichen Nomenklatur wieder als ein Cumaran.

¹⁾ B. 41, 4233 [1908].

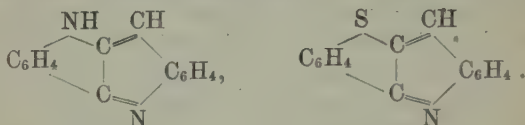
²⁾ B. 41, 4271 [1908].

³⁾ B. 35, 3563 [1902].

bei der Reduktion des *o*-Nitrobenzal-cumaranons zu einem neuen sauerstoff-stickstoff-haltigen Ringsystem zu gelangen:



Während die früher verwandten Reduktionsmittel nicht zum gewünschten Ziele geführt hatten, ist es jetzt mit Hilfe von Natriumhydrosulfit in alkoholischer Lösung leicht gelungen, nicht nur den Nitrokörper zu reduzieren, sondern auch gleichzeitig die Kondensation herbeizuführen. In der neuen Substanz liegt ein Analogon des Chinolins und des Thiochinolins¹⁾ vor, das wir Cumarinolin



genannt haben. Wie Chinolin und Thiochinolin, gibt es mit Säuren gelbgefärbte Salze, die wie die der letztgenannten Base durch Wasser z. T. hydrolytisch gespalten werden. Zur Addition von Jodmethyl zeigt es sich indessen nicht mehr befähigt, was jedenfalls auf die Substitution des Chinolinringes in α -Stellung durch Phenyl zurückzuführen ist. Die Oxydation zu einer der Chinolinsäure entsprechenden Dicarbonsäure gelang nicht. Das Cumarinolin soll weiter untersucht werden.

Reduktion des 4-Methyl-cumaranon-oxims.

Das 4-Methyl-cumaranon haben Bartsch und Stoermer²⁾ durch Wasserabspaltung aus *p*-Kresoxy-essigsäure in Form eines gelblichen Öles erhalten, während sowohl v. Auwers³⁾ wie Fries⁴⁾ es als krystallinischen Körper vom Schmp. 52° bzw. 54° beschrieben. Es hat sich herausgestellt, daß der erstere Befund auf die Anwesenheit geringer Spuren von *p*-Kresol zurückzuführen ist; arbeitet man mit absolut reiner *p*-Kresoxy-essigsäure, so erstarrt das mit Wasserdämpfen übergetriebene Produkt ebenfalls zu schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 52°. Auch aus dem Chlorid der *p*-Kresoxy-essigsäure haben wir durch Einwirkung von Aluminiumchlorid leicht das 4-Methyl-cumaranon krystallinisch erhalten können, wenn man Schwefelkohlen-

¹⁾ Fichter und Boehringer, B. **39**, 3940 [1906]; Nölting und Steuer, B. **43**, 3512 [1910].

²⁾ B. **33**, 3181 [1900].

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ loc. cit.

stoff als Verdünnungsmittel wählte, nicht dagegen bei Verwendung von Benzol, wobei es immer ölig blieb. Die Ausbeute betrug im letzten Falle allerdings bis zu 15%, doch ist wegen des Brechen erregenden Geruches dieses Säurechlorids das Arbeiten damit weniger angenehm. Das *p*-Kresoxy-essigsäurechlorid siedet bei 20 mm Druck bei 135° und erstarrt in der Vorlage zu langen, weißen Nadeln vom Schmp. 23°. Da die Ausbeuten nach Auwers bezw. Fries wesentlich besser sind, so haben wir es nach deren Verfahren gewonnen und daraus das Oxim dargestellt, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit Bartsch und Stoermer bei 144–145° gefunden wurde.

Die Reduktion des Oxims nach Goldschmidt verläuft glatt.

Zu einer Lösung von 15 g des Oxims in 150 ccm absolutem Alkohol setzt man 20 g Eisessig und trägt in die Lösung allmählich 500 g 2½-proz. Natriumamalgam unter Umschütteln ein unter Zusatz von soviel Eisessig, daß die Lösung stets sauer bleibt, eventuell unter Kühlung mit Wasser. Dann gießt man in Wasser, zieht mit Äther unverändertes Oxim aus, macht alkalisch, trocknet die mit Äther aufgenommene Base mit Natriumsulfat und destilliert sie im Vakuum.

4-Methyl-2-amino-cumaran, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, siedet bei

25 mm Druck zwischen 112° und 115° und bildet ein klares farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl von eigentümlichem, schwachem Geruch, das an der Luft begierig Kohlensäure anzieht und dabei in das feste weiße Carbonat übergeht. Die Base ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther und anderen Lösungsmitteln.

0.2310 g Sbst.: 19 ccm N (16°, 750 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.42.

Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als voluminöser, weißer Niederschlag, der aus absolutem Alkohol in Form derber, weißer Nadeln erhalten wird vom Schmp. 230° (unter Zersetzung).

0.2120 g Sbst.: 0.1644 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 19.13. Gef. Cl 19.22.

Bei der trocknen Destillation zerfällt das Salz ziemlich glatt in Chlorammonium und 4-Methyl-cumaron.

Das Platindoppelsalz bildet derbe gelbrote Krystalle, die sich bei 225° dunkel färben, aber bei 300° noch nicht geschmolzen sind.

0.1332 g Sbst.: 0.0366 g Pt.

$(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 27.53. Gef. Pt 27.48.

Ein Goldsalz wurde nicht erhalten, da Reduktion eintrat. Chlorkohlensäureester liefert leicht das 4-Methyl-2-urethyl-cumaran, das aus

verdünntem Alkohol in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 93° krystallisiert. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

0.2042 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{12}H_{15}O_3N$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.49.

Mit Phenylcyanat erhält man in ätherischer Lösung sofort den 4-Methyl-cumaranyl-phenylharnstoff, der aus verdünntem Alkohol ebenfalls in schönen weißen Nadeln erhalten wird, die bei 250—251° schmelzen (unter Zersetzung).

0.1912 g Sbst.: 17 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.70.

Cumaranol-nitrit.

Läßt man auf das salzsaure Salz der Base unter Eiskühlung eine konzentrierte Lösung von überschüssigem Natriumnitrit einwirken, so scheidet sich ein Brei von glänzenden Nadeln aus, der das Gefäß erfüllt und aus dem Nitrit des Amins besteht.

0.2003 g Sbst.: 25.5 ccm N (18°, 754 mm).

$C_9H_{11}ON, HNO_2$. Ber. N 14.29. Gef. N 14.50.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen unter Entbindung von 4-Methyl-cumaron. Es schmilzt unter Zersetzung und Braunfärbung bei 130°. Auch bei längerem Aufbewahren verschmiert es. Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die zuerst erhaltene konzentrierte Lösung oder Suspension des Nitrits scheiden sich alsbald unter Gasentwicklung Öltröpfchen ab, die mit Äther ausgezogen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei starker Abkühlung wachsartig erstarren. Preßt man diese Klümpchen auf eisgekühlten Tonplatten ab, so hinterbleibt ein fester Rückstand, der aus verdünntem Alkohol in hübschen weißen Nadelchen vom Schmp. 72° krystallisiert. Sie sind der Salpetrig-

säureester des 4-Methyl-cumaranols, $CH_3.C_6H_3 \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH.O.NO \end{array} CH_2$.

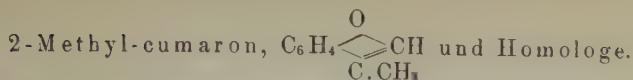
0.2254 g Sbst.: 0.5001 g CO_2 , 0.1044 g H_2O . — 0.1520 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 754 mm).

$C_9H_9O_3N$. Ber. C 60.33, H 5.03, N 7.82.

Gef. » 60.52, » 5.15, » 8.02.

Der Ester ist äußerst unbeständig und verschmiert schon nach ganz kurzer Zeit, indem intermediär 4-Methyl-cumaron und salpetrige Säure auftreten. Er löst sich in reinem Zustande farblos in verdünnter Natronlauge, doch konnte beim Ansäuern und Ausziehen mit Äther nichts anderes als nur 4-Methyl-cumaron isoliert werden, das als Pikrat vom Schmp. 73° identifiziert wurde.

Synthese von 2-Alkyl-cumaronen.



Bei der Einwirkung von Halogenmagnesiumverbindungen auf das Cumaron und seine Homologen ist bisher in keinem Falle das Auftreten eines tertiären Alkohols beobachtet worden, vielmehr spalten diese Zwischenkörper sehr leicht spontan Wasser ab. Bisher ist außer den Cumaranol-nitriten mit Sicherheit nur noch ein Äther des Cumarans, das 2-Phenyl-2-äthoxy-cumaran, bekannt geworden¹⁾.

Zur Darstellung löst man 2.4 g Magnesium und 14.2 g Jodmethyl in 50 ccm absolutem Äther unter Erwärmen, läßt auf die eingekühlte Lösung eine ätherische Lösung von 5 g Cumaron langsam zutropfen und erwärmt das Ganze dann noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Sodann versetzt man die Mischung mit Eis und verdünnter Salzsäure, schüttelt den ätherischen Auszug wiederholt mit Natronlauge durch oder destilliert zwecks Wiedergewinnung des Cumarons den Ätherrückstand mit Wasserdämpfen, wobei zuerst das 2-Methyl-cumaron, sodann das Cumaron übergeht. Wenn das isolierte Alkyl-cumaron sich mit Natronlauge nicht mehr rötet, wird es durch wiederholte Destillation im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck gereinigt.

Die Eigenschaften des 2-Methyl-cumarons sind bereits früher²⁾ angegeben, nur wurde der Siedepunkt bei genauerer Bestimmung etwas höher gefunden, nämlich bei 196—197° (F. i. D.) bei 742 mm Druck³⁾, statt bei 193—194°.

0.3024 g Subst.: 0.9104 g CO_2 , 0.1697 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$. Ber. C 81.81, H 6.06.

Gef. » 82.11, » 6.24.

Das ebenso, unter Verwendung von 4-Methyl-cumaron, gewonnene 2.4-Dimethyl-cumaron siedet bei 221—222° (F. i. D.) bei 742 mm Druck (früher 218—220° gefunden).

¹⁾ Stoermer und Kippe, B. 36, 4004 [1903].

²⁾ A. 312, 274 [1900].

³⁾ Ich benutze die Gelegenheit, auch den Siedepunkt des 1-Methyl-cumarons richtig zu stellen. Diese Verbindung, früher aus α -Phenoxypropionacetal in kleiner Menge gewonnen, läßt sich viel leichter aus der α -o-Aldehydo-phenoxy-propionsäure (v. Auwers, A. 393, 361 [1912]) gewinnen, indem man diese mit der gleichen Menge Acetanhydrid einige Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt und dann sehr langsam im Vakuum destilliert. Das mit Natronlauge gut durchgeschüttelte Destillat ergibt dann reichliche Mengen (ca. 35—36%) des 1-Methyl-cumarons, das bei 762 mm Druck konstant bei 196—197° siedet und mit Pikrinsäure ein unscharf schmelzendes Pikrat vom Schmp. 72—74° bildet. Vergl. A. 312, 272 [1900]. Stoermer.

0.2772 g Sbst.: 0.8340 g CO₂, 0.1746 g H₂O.

C₁₀H₁₀O. Ber. C 82.19, H 6.85.

Gef. » 82.06, » 7.00.

Das bisher nicht bekannte 2-Äthyl-cumaron, aus 5 g Cumaranon, 10.9 g Bromäthyl und 2.4 g Magnesium gewonnen, ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von intensivem und anhaftendem Geruch die bei 217—218° (F. i. D.) und 742 mm Druck siedet. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es kirschrot mit grüner Fluoreszenz, beim Erwärmen blaurot.

0.2101 g Sbst.: 0.6394 g CO₂, 0.1316 g H₂O.

C₁₀H₁₀O. Ber. C 82.19, H 6.85.

Gef. » 83.00, » 6.96.

Das analog dargestellte, bisher ebenfalls unbekannte 2-Äthyl-4-methyl-cumaron ist ebenfalls eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, im Geruch dem vorigen sehr ähnlich. Es siedet bei 742 mm Druck bei 237—238° (F. i. D.).

0.3212 g Sbst.: 0.9729 g CO₂, 0.2225 g H₂O.

C₁₁H₁₂O. Ber. C 82.50, H 7.50.

Gef. » 82.61, » 7.70.

Das nach verschiedenen Methoden erhältliche 2-Phenyl-cumaron kann auch aus Cumaranon und Magnesium-jodbenzol gewonnen werden, allerdings nur in mäßiger Ausbeute. Seine Eigenschaften sind die bereits angegebenen¹⁾.

Das 2-Phenyl-4-methyl-cumaron, aus 4-Methyl-cumaranon und Magnesium-jodbenzol dargestellt, ist im Gegensatz zu dem vorigen kein fester Körper, sondern ein fast farbloses Öl von süßlichem Geruch, das bei 742 mm Druck bei 328—329° (F. i. D.) siedet und in der Kältemischung nur zähflüssig wird. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es rotorange, eine Färbung, die bald in Grün mit grüner Fluoreszenz übergeht.

0.2844 g Sbst.: 0.9037 g CO₂, 0.1510 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.66, » 5.90.

Reduktion des *o*-Nitrobenzal-cumaranons zum Cumarinolin.

Durch Kondensation von Cumaranon mit *o*-Nitro-benzaldehyd mittels konzentrierter Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht leicht das schon von Stoermer und Atenstädt²⁾ dargestellte *o*-Nitrobenzal-cumaranon in schönen orangegelben Nadeln vom Schmp. 195—196°. Zur Reduktion löst man 5 g davon in 20 ccm Alkohol, erhitzt die

¹⁾ Stoermer und Kippe, B. 36, 3992 [1903].

²⁾ loc. cit.

Lösung zum Sieden und trägt in kleinen Portionen eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumhydrosulfit ein, wobei unter Tieftrotfärbung heftiges Aufschäumen der Flüssigkeit erfolgt. Ist nach einiger Zeit die Lösung gelb geworden, so ist die Nitroverbindung vollständig zum Amin reduziert und dies gleichzeitig zum Cumarinolin kondensiert, das sich auf Zusatz von Wasser in gelblicher, voluminöser Form ausscheidet. Man wäscht dann die abgesogene Substanz aus und krystallisiert sie wiederholt aus absolutem Alkohol um, wobei man derbe, gut ausgebildete Krystalle von etwas gelblicher Farbe erhält, die bei 153—154° schmelzen und in Alkohol schwer, leichter in Äther löslich sind. Die Analyse ergab die der Formel $C_{15}H_9ON$ entsprechenden Werte:

0.2102 g Sbst.: 0.6328 g CO_2 , 0.0804 g H_2O . — 0.3070 g Sbst.: 17.7 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N$. Ber. C 75.95, H 4.64, N 5.90.

$C_{15}H_9ON$. » » 82.19, » 4.11, » 6.39.

Gef. » 82.11, » 4.25, » 6.63.

Das salzsäure Salz entsteht entweder durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base oder durch Zusatz von überschüssiger konzentrierter Salzsäure zur Lösung der Base in der Säure. Durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem absolutem Alkohol erhält man es in Form derber hellgelber Nadeln vom Schmp. 245°. Beim Kochen mit Wasser wird es zum Teil hydrolytisch gespalten.

0.2745 g Sbst.: 0.1481 g AgCl.

$C_{15}H_9ON, HCl$. Ber. Cl 13.89. Gef. Cl 13.73.

Das schwer lösliche Platindoppelsalz bildet, aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisiert, feine rotgelbe Nadeln, die beim Erhitzen grau werden, aber bei 300° noch nicht schmelzen.

0.1876 g Sbst.: 0.0429 g Pt.

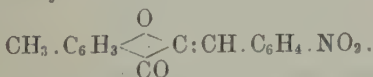
$(C_{15}H_{10}ONCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.97. Gef. Pt 22.88.

Das Goldsalz, $C_{15}H_9ON, HAuCl_4$, bildet schöne goldgelbe Nadeln, die ebenfalls bei 300° noch nicht schmelzen.

Ein Jodmethylat konnte selbst bei mehrstündigem Erhitzen der Base mit Jodmethyl auf 100° nicht erhalten werden.

Oxydationsversuche mittels Permanganats waren ohne Ergebnis.

4-Methyl-*o*-nitrobenzal-cumaranon,



Kondensiert man 4-Methyl-cumaranon mit *o*-Nitro-benzaldehyd, so entsteht leicht die in schönen, orangeroten Nadeln krystallisierende Nitrobenzalverbindung vom Schmp. 154°, das sich bei der Reduktion

mit Natriumhydrosulfit ganz wie die nicht methylierte Verbindung verhält. Es entsteht das aus Alkohol in dünnen, langen Nadeln kristallisierende Methyl-cumarinolin vom Schmp. 149—150°.

0.2947 g Sbst.: 0.8886 g CO₂, 0.1144 g H₂O. — 0.1897 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 748 mm).

C₁₆H₁₁ON. Ber. C 82.4, H 4.7, N 6.00.

Gef. » 82.23, » 4.74, » 6.26.

Das salzsaure Salz bildet citronengelbe Nadeln vom Schmp. 220°, das Platindoppelsalz rotgelbe Krystalle, die bei 300° noch nicht schmelzen.

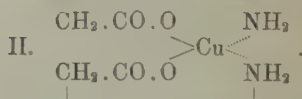
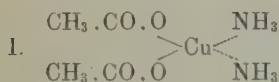
Rostock, Januar 1915.

11. H. Ley und H. Hegge: Lichtabsorption bei inneren Komplexsalzen. (Über innere Komplexsalze. XIV.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

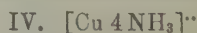
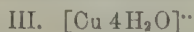
(Eingegangen am 4. Januar 1915.)

Die Zugehörigkeit vieler Stoffe zur Klasse der inneren Komplexsalze ist durch Vergleich der Farbe der gewöhnlichen Komplexverbindungen, z. B. Kupferacetat-Ammoniak (I) mit den undissoziierbaren Metallverbindungen wie Glycinkupfer (II) erkannt worden.



Auf Veranlassung des einen von uns ist eine größere Zahl innerer Komplexsalze meist mehr qualitativ auf Lichtabsorption untersucht worden. Unter teilweiser Benutzung dieser früheren Arbeiten sollen hier quantitative Bestimmungen der Lichtabsorption bei Schwermetallsalzen, insbesondere Cuprisalzen der Aminosäuren mitgeteilt werden, bei denen der innerkomplexe Charakter am deutlichsten entwickelt ist.

Wie schon der Augenschein lehrt, erfährt die Lichtabsorption des Glycinkupfers (II) eine äußerst große Verstärkung im Vergleich zu der Lichtabsorption des Cupri-Ions, dem wir aus Analogiegründen mit



Werner¹⁾ die Konstitution (III) zuschreiben wollen. Ein subjektiver

¹⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl.; Hantzsch, Ph. Ch. 72, 375.

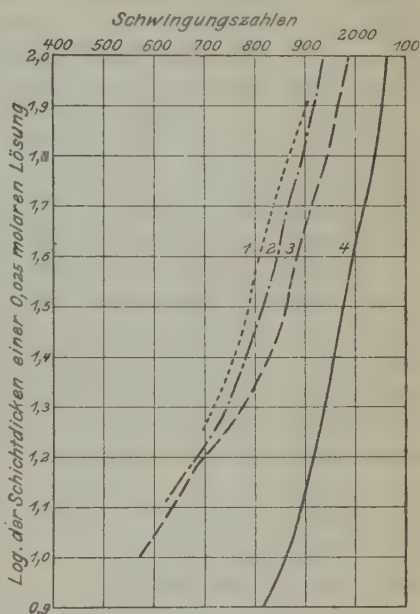
Vergleich zeigt, daß der Glycinkupfer-Komplex ähnliche, jedoch weniger intensive Farbe besitzt, als der Kupfer-Ammoniak-Komplex (IV).

I. Absorption der Cuprisalze der Aminosäuren im sichtbaren Spektrum. Die Ermittlung der Absorptionsgrenzen von Glycinkupfer und einigen analogen Verbindungen ist schon vor längerer Zeit ausgeführt¹⁾. Es handelt sich im sichtbaren Spektrum um ziemlich verwaschene einseitige

Tafel 1.

Absorption, die Zahlen können auf große Genauigkeit keinen Anspruch machen. Nebestehende Zeichnung gibt den ungefähren Verlauf der Schwingungskurven wieder, danach zeigen Glycin-, sowie α - und β -Alanin-Kupfer ungefähr gleichen Absorptionsverlauf, während piperido-essigsäures Kupfer wesentlich stärker absorbiert, ein Resultat, das durch die Messung der Extinktionskoeffizienten bestätigt wurde.

Die folgenden Kurven bringen die Abhängigkeit der Molarextinktionen k von den Schwingungszahlen zur Anschauung, wo $k = \epsilon \cdot v$ ist. v bedeutet die Anzahl Liter, in denen ein Molgewicht des Kupfersalzes gelöst ist (v ist meist 100), ϵ ist der Extinktionskoeffizient, der durch die Beziehung: $J' = J \cdot 10^{-\epsilon d}$ definiert ist, J bedeutet die Intensität des eintretenden, J' die des austretenden Lichts, d ist die durchstrahlte Schichtdicke. Die Versuche²⁾ wurden mit Hilfe des Spektralphotometers von König-Martens³⁾ ausgeführt; als Lichtquelle diente die Amalgamlampe von Heraeus-Hanau.



1. Glycin-Kupfer in Wasser.
2. β -Alanin-Kupfer in 50 % Alkohol.
3. α -Alanin-Kupfer in Wasser.
4. Piperidoessigsäures Kupfer in Alkohol.

als Lichtquelle diente die Amalgamlampe von Heraeus-Hanau.

¹⁾ Vergl. Dissertation von M. Ulrich, Leipzig 1910; zu den Messungen wurde ein kleiner Gitterspektrograph verwendet unter Benutzung der Spektralplatten von Wratten und Wainright.

²⁾ Einzelheiten über die Messungen und deren Genauigkeit werden später mitgeteilt.

³⁾ W. 12, 984 [1903].

1. Für Glycin-Kupfer wurden folgende k-Werte erhalten:

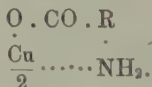
Schwingungszahl des verwendeten Lichts $1/\lambda$	1553	1734	1831	1966	2079	2294
	rot	gelb	grün	grün	blau	blau
[Cu glycin]	42.2	34.8	22.5	8.0	3.2	ca. 1.0
[Cu 4NH ₃]		49.2	36.6			

die wesentlich kleiner sind als die beim Tetramminkomplex¹⁾ erhaltenen. Glycinkupfer existiert bekanntlich in zwei Formen, einer »Blättchen«- und »Nadel«-Form, die sich auch durch die Farbe etwas unterscheiden. Wie die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten lehrte, ist die Lösung der beiden Formen identisch. Innerhalb eines größeren Konzentrationsbereiches ($\frac{m}{25} - \frac{m}{2000}$) ist das Beersche Gesetz mit ziemlicher Annäherung erfüllt, was wohl darauf hinweist, daß mit dem Verdünnungsvorgange keine wesentliche Änderung der Konstitution eintritt und was für den stark gesättigten Charakter dieses inneren Komplexsalzes spricht (zum Unterschied von anderen Salzen der gleichen Klasse). Sehr starken Einfluß übt jedoch Zusatz von Ammoniak zur Lösung des Glycinkupfers aus; in konzentriertem Ammoniak nähern sich die k-Werte den für den Tetrammin-Komplex gefundenen, unter diesen Verhältnissen wird, wie zu erwarten²⁾, das innere Komplexsalz aufgespalten, eine Reaktion, die sehr wahrscheinlich über Zwischenstufen, etwa:



oder ähnliche Salze geht.

2. Einfluß von Substituenten auf die Farbe des Glycin-Kupfers. Wie viele an dieser Stelle nur im Auszuge wieder zugebende Beobachtungen erkennen ließen, sind hier zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem der Substituent, Alkyl oder Aryl, in den kohlenstoffhaltigen Rest R oder in die Aminogruppe des Salzes eintritt:



a) Ersatz der Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Alkyle hat deutliche aber nicht sehr wesentliche Vertiefung der Farbe des Glykokollkupfers im Gefolge.

b) Ungleich größer ist der Einfluß von Substituenten in der Aminogruppe, wie sich dieser Rest in optischer Beziehung als eine

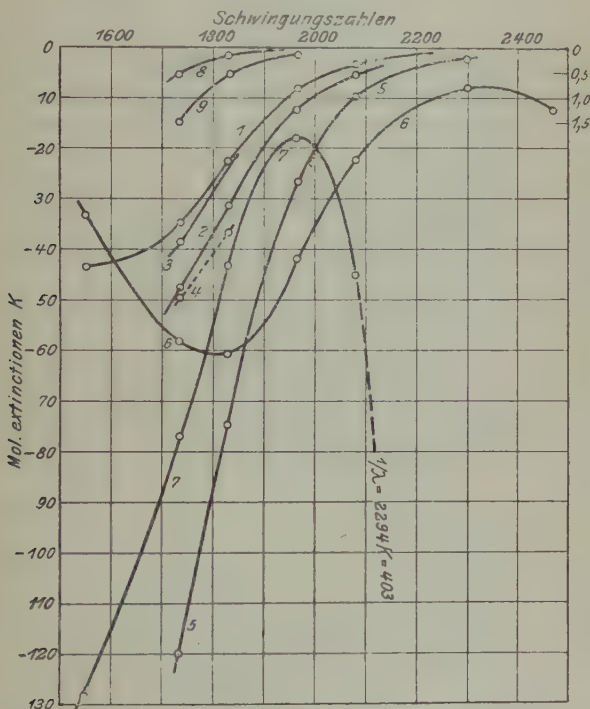
¹⁾ Hantzsch und Robertson, B. 42, 2135 [1909].

²⁾ Vergl. B. 47, 2948 [1914].

äußerst empfindliche Stelle des Moleküls erweist, wofür man übrigens im Sinne der Elektronentheorie auch unschwer eine plausible Erklärung erbringen kann.

Zum Belege sind in der folgenden Kurventafel die molaren Extinktionskoeffizienten folgender inneren Komplexsalze in ihrer Abhängigkeit von den Schwingungszahlen verzeichnet: Glycin- α - und β -Alanin-Kupfer, Cuprisalze der Piperido-essigsäure, Anilino-essigsäure und α, β -Diamino-propionsäure.

Tafel 2.



- | | |
|-----------------------------|---|
| 1. Glycin-Kupfer. | 5. Piperidoessigsäures Kupfer. |
| 2. α -Alanin-Kupfer. | 6. α, β -diamino-propionsäures Kupfer. |
| 3. β -Alanin-Kupfer. | 7. Anilinoessigsäures Kupfer. |
| 4. Kupfersulfat-Ammoniak. | 8. Kupfersulfat. |
| | 9. Acetursäures Kupfer. |

Nach steigenden k -Werten geordnet, finden wir zunächst:

Glycin-Kupfer, β -Alanin-Kupfer, α -Alanin-Kupfer, d. h. die gleiche Reihenfolge, wie sie die wesentlich ungenauere Methode der Messung der Absorptionsgrenzkurven ergab. Die k -Werte wurden in 0.01-mol. wäßriger Lösung untersucht, im Vergleich zum

Cupri-Ion ist charakteristisch die wesentlich stärkere Absorption am langwelligen Ende des Spektrums; ob etwa im Ultrarot ein typisches Absorptionsmaximum liegt, müssen noch weitere Untersuchungen lehren. Von den Cuprisalzen der isomeren α - und β -Amino-propionsäure absorbiert ersteres wesentlich stärker als die β -Verbindung; der bathochrome Effekt, der sich im allgemeinen mit der Vergrößerung des absorbierenden Moleküls einstellt, wird in diesem Falle abgeschwächt durch die Wirkung der Aminogruppe in der β -Stellung, die somit wesentlich geringer zu sein scheint, als in der α -Stellung¹⁾.

Bedeutend stärker ist die Absorption bei dem Cuprisalz der Piperido-essigsäure, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; wegen der in rein wäßriger Lösung eintretenden Hydrolyse enthielt die 0.01-mol. Lösung noch 0.02 Mole der freien Säure. Unter diesen Umständen wurden völlig klare Lösungen erhalten, die sich auch bei längerem Stehen nicht trübten.

Der im Cuprisalz der Piperido-essigsäure enthaltene Komplex absorbiert somit weit stärker als der Tetramminkomplex, $[Cu_4NH_3]$. Außer der Zahl der Stickstoffatome, die durch Nebenvalezen gebunden werden, ist somit noch die Natur der am Stickstoff gebundenen kohlenstoffhaltigen Gruppe von ausschlaggebender Bedeutung für die Farbe der Komplexe.

3. Wären die inneren Komplexsalze völlig gesättigte Verbindungen, so sollte deren Lichtabsorption, den Untersuchungen von Hantzsch zufolge, nur wenig durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Nun weisen auch rein chemische Beobachtungen darauf hin, daß bei manchen typischen inneren Komplexsalzen am Metallatom noch erhebliche Affinitätsbeträge disponibel sind, vermöge deren diese Salze befähigt sind, andre Moleküle (NH_3 , NHR , H_2O usw.) zu addieren. Zu diesen Salzen gehört das Cuprisalz der Piperido-essigsäure, das, wie früher mitgeteilt wurde²⁾, im entwässerten Zustand noch 5—6 Moleküle Ammoniak zu addieren vermag. Auch das optische Verhalten weist auf den ungesättigten Charakter des Salzes hin, vor allem die Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Lösungsmittel; wie schon der Augenschein lehrte, sind alkoholische Lösungen des Salzes wesentlich dunkler farbig, als rein wäßrige³⁾. Aus der größeren Zahl von Versuchen, die nach dieser Richtung angestellt wurden, mögen

¹⁾ Das Cuprisalz der β -Amino-propionsäure wurde bei Gegenwart von freier Säure untersucht, um die Hydrolyse zurückzudrängen.

²⁾ B. 47, 2948 [1914].

³⁾ Ob sich auch bei Glyeinkupfer dieser Lösungsmiteleinfluß zeigt, konnte wegen gewisser experimenteller Schwierigkeiten bis jetzt noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden; die Versuche werden fortgesetzt.

nur folgende an dieser Stelle genannt sein; es wurden die k-Werte ermittelt:

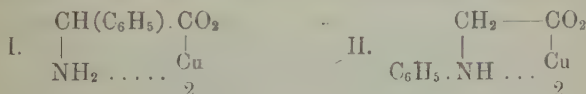
1. einer rein wäßrigen 0.01-mol. Lösung, die mit 0.02 Molen Piperido-essigsäure versetzt war¹⁾;

2. einer gleich starken Lösung, die durch Auflösen des Hydrats $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in Alkohol vom spez. Gewicht 0.789 (20°) erhalten war:

$1/\lambda$	1733	1831	1966	2079
	gelb	grün	grün	blau
wäßrige Lösung	119	74	26	9.3
alkoholische Lösung . .	133	90.7	32	12.7

Ein ähnliches Verhalten wurde übrigens auch beim Cuprisalz der Methylamino-essigsäure (Sarkosin) beobachtet. Eine hinreichende Erklärung dieser Verhältnisse dürfte folgende sein: in alkoholischer Lösung ist größtenteils das noch ungesättigte tieferfarbige Salz $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_6)_2$ vorhanden, das in wäßrig-alkoholischen und rein wäßrigen Lösungen ein hellerfarbiges Hydrat bildet, dessen Zusammensetzung sich wahrscheinlich aus der Abhängigkeit der k Werte von dem Wassergehalt der Lösung ermitteln lassen wird.

4. Sehr erheblich ist der Einfluß einer am Stickstoff befindlichen Phenylgruppe: während das Cuprisalz der α -Phenyl-amino-essigsäure (I) blau ist, etwa von der Farbe des Glycin-Kupfers — es konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht untersucht werden —, ist das Kupfersalz der isomeren Anilino-essigsäure (II) intensiv



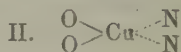
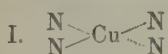
grün: wie die Extinktionskurve zeigt, weist dieses Salz bei etwa $1/\lambda = 1970$ ein Maximum der Durchlässigkeit auf, während die Absorption sowohl nach dem langwelligen als auch kurzwelligen Ende stark ansteigt; für $1/\lambda = 2294$ ist k ca. 403; bei $1/\lambda = 2620$ (ca.) finden wir ein Maximum der Absorption (s. S. 82).

Die Messung der Molarextinktion geschah in 0.002-mol. wäßriger Lösung; wegen der geringen Löslichkeit und Zersetzlichkeit des Cuprisalzes wurde vorgezogen, es in Lösung darzustellen durch Vermischen äquivalenter Mengen titrierter Natronlauge, reiner Anilino-essigsäure und Kupfersulfat; aus allen Analogien ist anzunehmen, daß

¹⁾ Besondere Versuche ergaben, daß der Zusatz von freier Säure optisch unwirksam ist.

das Cuprisalz wenig dissoziiert und seine Bildung in der Lösung so gut wie vollständig ist¹⁾.

Der bei letzterem Salze gemachte optische Befund ist mit Rücksicht auf eine von Kober und Sugiura²⁾ geäußerte Ansicht über die Konstitution der Cuprisalze der Oxyamidine³⁾ von Interesse. Aus einer gewissen Ähnlichkeit der Farbe des Oxyamidin-Kupfers und der Kupfersalze der Biguanid-Verbindungen⁴⁾ schließen sie, daß in beiden Fällen die Hauptvalenz-Bindung des Metalls durch stickstoffhaltige Gruppen entsprechend (I) erfolgen müsse und daß die früher



vorgeschlagene und begründete Konstitutionsformel, nach der gemäß (II) eine Bindung des Kupfers durch Sauerstoff anzunehmen ist, zu verwerfen sei. Nach dem obigen Beispiel darf man aber aus einer selbst erheblichen Farbverschiedenheit nicht ohne weiteres auf eine Änderung in der Art der Bindung durch Hauptvalenzen schließen, denn es genügt eine Substitution an einer »optisch empfindlichen« Stelle des Moleküls (Aminogruppe), um auch ohne Bindungsänderungen eine wesentliche Änderung der Absorptionsverhältnisse zu erhalten.

5. Es war zu erwarten, daß der Eintritt einer zweiten Aminogruppe in das Molekül des Cuprisalzes einer Aminosäure eine wesentliche Veränderung der Farbe hervorrufen würde. Diese Annahme fand sich bestätigt beim Cuprisalz der α, β -Diamino-propionsäure. Dieses interessante, nach den Angaben von E. Klebs⁵⁾ dargestellte Salz unterscheidet sich in charakteristischer Weise von den bisher untersuchten Salzen der aliphatischen Aminosäuren: die wäßrige, 0.01-mol. Lösung ist in dicker Schicht tief blauviolett, in dünner deutlich rotviolett. Die Bestimmung der Molarextinktion in 0.01-mol. wäßriger Lösung ergab ein Absorptionsmaximum bei etwa $1/\lambda = 1800$, während bei etwa $1/\lambda = 2300$ eine Stelle größter Durchlässigkeit zu liegen scheint. Diese totale Änderung des Absorptionsspektrums hängt zweifellos mit der Nebenvalenzbetätigung der zweiten Aminogruppe (vergl. Formel I) zusammen; gleichzeitig dürfte auch die eigenartige,

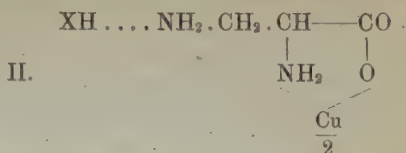
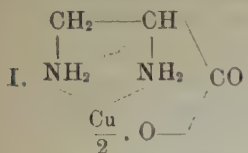
¹⁾ Das Salz bildet sich auch beim Versetzen von Kupfersulfat mit Anilino-essigsäure, ferner entsteht es, wie die Farbänderung beweist, aus dem äußerst schwach dissoziierten Glycinkupfer und freier Anilino-essigsäure. Die obige, zur Messung benutzte Lösung war übersättigt; beim Stehen scheidet sich das Salz in langen, dunkelgrünen Nadeln aus.

²⁾ Am. 48, 404 [1912]. ³⁾ Vergl. B. 40, 697 [1907]: 47, 2938 [1914].

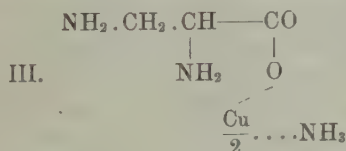
⁴⁾ Vergl. B. 46, 4040 [1913].

⁵⁾ H. 19, 301.

durch die zweite Aminogruppe geschaffene bicyclische Atomgruppierung für die Farbe ausschlaggebend sein.



Die Nebenvaleenzbindung des Metalls mit der β -ständigen Aminogruppe ist nur schwach, denn schon auf Zusatz geringer Mengen Wasserstoffionen schlägt die rotviolette Farbe in blau um; wird die wäßrige 0.01-mol. Lösung des Salzes mit verdünnter Essigsäure behandelt, so erscheint sofort die blauviolette Färbung, die an die Cuprisalze aliphatischer Aminosäuren erinnert; Zusatz von überschüssiger Säure erzeugt die blaugrüne Färbung des Acetats, bringt somit völlige Zersetzung des inneren Komplexsalzes hervor. Die Erklärung dieser Farbänderung ist naheliegend; durch die Säure HX wird die Wirkung der β -ständigen Aminogruppe ausgeschaltet, was man wohl am einfachsten durch das Schema (II) ausdrücken kann. Auch Ammoniak vermag den Farbumschlag nach Blauviolett hervorzurufen, hier dürfte sich als Zwischenstufe ein Ammoniakat etwa nach Schema (III) bilden:



Die konstitutive Veränderung, die das Salz durch allmählichen Zusatz von Ammoniak erfährt, läßt sich sehr deutlich durch das Absorptionsspektrum verfolgen; mit steigender Ammoniakkonzentration wird das bei $1/\lambda = 1800$ liegende Absorptionsmaximum immer flacher und die Kurve nähert sich der für Glycinkupfer erhaltenen. Auch Natronlauge bewirkt in den Lösungen des α, β -diamino-propionsauren Kupfers die Farbänderung nach Blauviolett, ohne daß eine Ausscheidung von Kupferhydroxyd zu beobachten ist; es bedarf noch weiterer Versuche, um die Wirkung der Hydroxytionen aufzuklären.

6. Eine Sonderstellung nimmt das Cuprisalz der Acetursäure ein; Acetyl-glycin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ist eine wesentlich stärkere Säure als Glycin ($k = 2.3 \times 10^{-4}$ bzw. 1.8×10^{-10}) und bildet früheren Messungen zufolge¹⁾ ein weitgehend dissoziiertes Kupfersalz, das im festen Zustande tiefblau ist, in wäßriger Lösung jedoch nur schwach blaue Farbe aufweist, sich hier jedenfalls nicht mehr wie ein typisches

¹⁾ H. Ley, B. 42, 369 [1909].

inneres Komplexsalz verhält. Wie die Messungen an einer 0.04-molaren wäßrigen Lösung ergaben, sind die k -Werte zwar größer als die des Kupfersulfats, d. h. des Cupri-Ions, jedoch von gleicher Größenordnung und, wie vorläufige Messungen zeigten, auch konzentrationsvariabel. In der folgenden kleinen Tabelle sind die von uns an acetursauem Kupfer erhaltenen Werte den von Grünbaum¹⁾ gemessenen k -Werten an Kupfersulfat gegenübergestellt:

$1/\lambda$	1734	1831	1966
Kupfersulfat . . .	0.47	0.17	0.04
Kupferaceturat . .	1.46	0.5	0.13

Grünbaums Messungen, die an einer 0.616-molaren Kupfersulfatlösung vorgenommen²⁾, sind wegen der Gültigkeit von Beers Gesetz für das Sulfat³⁾ mit unseren vergleichbar. Danach ist das acetursauere Salz größtenteils als normales Salz in Lösung vorhanden und die Nebenvaleanzwirkung zwischen Metall und dem Rest $\text{CH}_3\text{CO.NH}$. nur bei einem geringen Prozentsatz der gelösten Moleküle anzunehmen. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß nach qualitativen Beobachtungen die Tendenz der Säureamide HX zur Bildung beständiger komplexer Salze $\text{CuR}_2(\text{HX})_2$ nur gering ist.

II. Absorption der Cuprisalze im Ultraviolett.

Für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung ist es nicht statthaft, die Absorption im sichtbaren Gebiet von der im Ultravioletten getrennt zu behandeln; wenn hier scheinbar von dieser Regel abgewichen ist, so geschah es nur aus dem Grunde, weil im Sichtbaren die Absorption quantitativ bestimmt wurde, während im Gebiet kurzer Wellen nur die Hartleyschen Absorptionsgrenzkurven ermittelt wurden; es hat aber keine Schwierigkeiten, den Verlauf der Absorption der meisten der auf Tafel 2 gegebenen Salze im Ultraviolett wenigstens qualitativ weiter zu verfolgen⁴⁾.

1. Zunächst wurden die Komplexe $[\text{Cu}_4\text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{Cu}_4\text{NH}_3]$ mit dem Glycinkupfer-Komplex verglichen und zu diesem Zwecke die Absorptionsgrenzen einer 0.1- und 0.01-molaren Lösung von Kupfersulfat, sowie einer 0.01-molaren Lösung desselben Salzes ermittelt,

¹⁾ Dissertation, Berlin 1903.

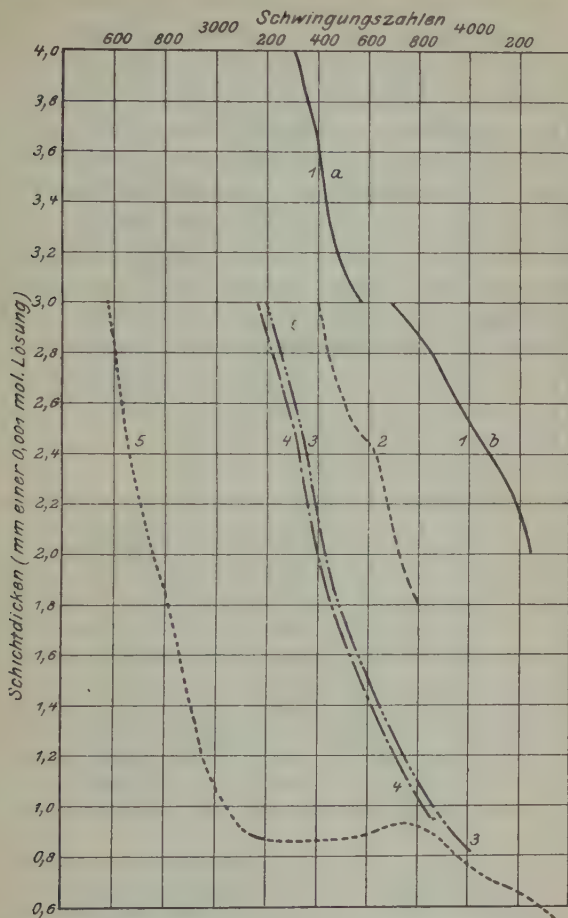
²⁾ In der zweiten Kurventafel sind die Extinktionskurven für Kupfersulfat und acetursaueres Kupfer in 10-fach vergrößertem Maßstab gezeichnet, der rechts oben angedeutet ist.

³⁾ E. Müller, W. 12; A. Hantzsch, Ph. Ch. 72, 375, 84, 321.

⁴⁾ Die Messungen wurden wie früher angestellt, siehe z. B. Ley, Konstitution und Farbe (1911). Als Lichtquelle diente der Eisenbogen.

die noch 62 Mole Ammoniak enthält. Wie die Hartleyschen Kurven in der beistehenden Figur erkennen lassen, absorbiert der Tetramminkomplex stärker als das Hydrat. Bei dieser Gelegenheit möge darauf

Tafel 3.



1. CuSO_4 aq a) 0.1-mol., b) 0.01-mol. 3. Glycin-Kupfer 0.01- u. 0.001-mol.
2. $[\text{Cu}_4\text{NH}_3]\text{SO}_4$ 0.01-mol. 4. α -Alanin-Kupfer 0.01- u. 0.001-mol.
5. Piperido-essigsäures Kupfer 0.01- u. 0.001-mol.

hingewiesen werden, daß nach diesen allerdings nicht quantitativen Messungen das Gesetz von Beer für Kupfersulfatlösungen im Ultraviolett keine Gültigkeit besitzt. Die Abweichungen zwischen einer 0.1- und 0.01-molaren Lösung sind nach Kurven 1a und 1b zwar nicht bedeutend, doch liegen sie außerhalb der Versuchsfehler. Dieses

Resultat, das im hiesigen Institut unabhängig auch Hr. Neubäuser¹⁾ gefunden, scheint beachtenswert, da für Kupfersulfat im Sichtbaren das Beersche Gesetz innerhalb eines großen Konzentrationsbereichs genau erfüllt ist. Zur Erklärung dieser Abweichung könnte man wieder annehmen, daß in der konzentrierten Lösung andere Hydrate oder bestimmte Aquoverbindungen vorhanden seien, deren Lichtabsorption im Sichtbaren sich nicht wesentlich von der Farbe der Hydrate unterscheiden, die in verdünnten Lösungen enthalten sind; allein es fehlt bis jetzt an einer Methode, um Hydratgleichgewichte mit der für diesen Zweck wünschenswerten Genauigkeit in Lösung nachzuweisen. Berücksichtigt man nun, daß gewisse optische Effekte, z. B. Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen durch Temperaturerhöhung, sich keineswegs allgemein durch rein konstitutionschemische Vorstellungen erklären lassen, so erscheint die Annahme diskutabel, daß auch gewisse in konzentrierten Lösungen beobachtete optische Anomalien nur unter Berücksichtigung des Absorptionsmechanismus, z. B. elektronentheoretisch, zu erklären sind. Diesen Standpunkt vertritt u. a. G. H. Livens²⁾, der das Beersche Gesetz nur als Näherungsgesetz gelten lassen will, das in konzentrierter Lösung unter Umständen versagt.

2. Im Vergleich zum Tetramminkomplex absorbieren Glycin- und Alanin-Kupfer im Ultraviolett beträchtlich stärker und wie zu erwarten, weist das Homologe des Glycinkupfers eine geringe Verschiebung der Absorption nach Rot auf. Die Bildung des undissoziierten Komplexes aus Cupri-Ion und dem Ion $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2'$ ist somit von einem bathochromen Effekt begleitet, der auch direkt gemessen wurde, indem die Absorptionen zweier hintereinander geschalteten, wäßrigen Lösungen von Cuprisulfat (0.02-mol.) und Glycinnatrium (0.04-mol.) bei gleicher Schichtdicke ermittelt und mit der Absorption von Glycinkupfer (0.01-mol.) in entsprechender Schichtdicke verglichen wurden. Die Schwingungszahlen sind in folgender Tabelle enthalten:

Glycinkupfer		Glycinnatrium + Cuprisulfat (hintereinander)	
Schichtdicke mm	$1/\lambda$	Schichtdicke mm	$1/\lambda$
100	3200	50	3655
80	3225	40	3690
60	3275	30	3745
40	3310	20	3880
20	3480	10	4080

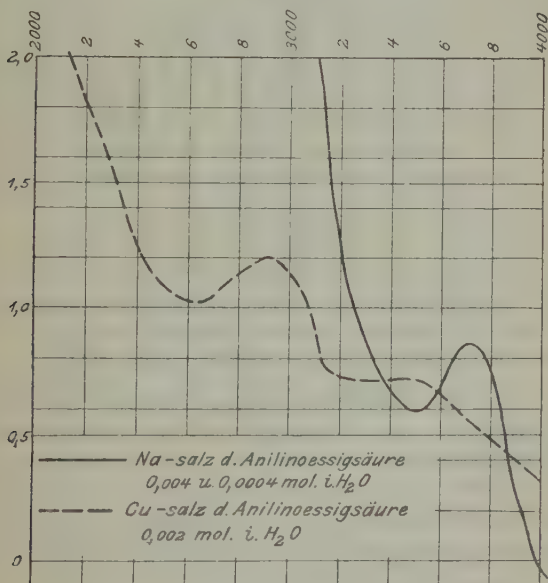
¹⁾ Die Beobachtungen an Kupfersulfatlösungen sollen nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.

²⁾ Phys. Ztschr. 14, 1050 [1913].

Die in der zweiten Kolumne enthaltenen Schwingungszahlen sind übrigens identisch mit den für Kupfersulfat erhaltenen, was bei der Lage der Absorption des Glycins bezw. Glycin-Ions (vergl. S. 84) auch zu erwarten war.

Auffällig ist der äußerst stark bathochrome Effekt bei der Bildung des Cupri-piperidoacetats aus Cupri-Ion und dem Anion $C_5H_{10}N.CH_2.CO_2$, welch letzteres, wie später gezeigt wird, ebenfalls erst im äußeren Ultraviolett absorbiert. Die Schwingungskurve des Piperidoacetats zeigt ferner bei $1/\lambda$ ca. 3400 ein wenig ausgeprägtes breites Band; bekanntlich haben J. Bielecki und V. Henri¹⁾ für aliphatische Carbonsäuren und Carbonate in der Gegend $1/\lambda$ unterhalb 4700 selektive Absorption sehr wahrscheinlich gemacht; es wäre nun möglich, daß auch die Anionen der aliphatischen Aminosäuren selektiv absorbieren und daß die Absorption durch Innerkomplexbildung aus dem bis jetzt weniger leicht zugänglichen Ultraviolett in das Gebiet $1/\lambda = 3000-4200$ verschoben wäre; doch bedarf diese Ansicht noch weiterer experimenteller Begründung.

Tafel 4.



3. Die im Blau sehr starke Absorption (k ca. 403 für $1/\lambda = 2294$) des Cupri-anilinoacetats erfährt, wie die nebenstehende Schwin-

¹⁾ B. 46, 1315 [1913].

gungskurve lehrt, im Violett weitere Verstärkung und im anfänglichen Ultraviolett finden wir bei $1/\lambda = 2600$ ein Maximum der Absorption; bei noch kürzeren Wellen ($1/\lambda$ ca. 3400) liegt anscheinend noch ein zweites Gebiet selektiver Absorption. Auch bei diesem Salze zeigt sich die starke Verschiebung der Absorption im kurzwelligen Gebiete im Vergleich zu der Absorption des Anions, $C_6H_5.NH.CH_2.CO_2^1$, die ebenfalls gemessen wurde; die Kurve für die wäßrige Lösung des anilinoessigsäuren Natriums weist nur geringe Unterschiede von der früher für die alkoholische Lösung der Säure ermittelten auf¹⁾. Das bei 3500 ($1/\lambda$) liegende Band des Alkalisalzes dürfte dem bei $1/\lambda = 2600$ angehörigen Bande des Cuprisalzes entsprechen. Die Bestimmung der Absorptionsgrenzkurve geschah mit der früher S. 75 erwähnten Lösung des Cuprisalzes; um einer Verschiebung des Gleichgewichts vorzubeugen, wurde nur eine Konzentration (0,002-mol.) bis zu kleinen Schichtdicken untersucht.

Die bisherige Untersuchung hat folgendes Resultat ergeben:

Die Cuprisalze der aliphatischen Aminosäuren zeigen im Vergleich zum Cupri-Ion im langwelligen Teile des sichtbaren Spektrums (rot und gelb) wesentlich verstärkte Absorption; im ultravioletten Gebiete äußert sich die Innerkomplexbildung darin, daß die Bildung des undissoziierten Cuprisalzes aus Cupri-Ion und dem Anion der Aminosäure mit einem starken bathochromen Effekt verbunden ist²⁾. Substitutionen in der Aminogruppe bringen (besonders im langwelligen Teile) unter Umständen wesentliche spektrale Veränderungen hervor, ebenso die Einführung einer zweiten Aminogruppe.

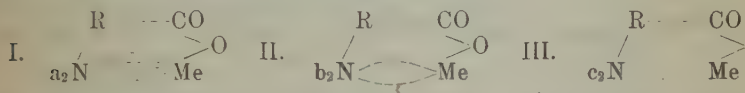
Abweichungen von diesem allgemeinen Verhalten sind bei Salzen, die innerkomplexen Charakter aufweisen, wiederholt beobachtet und auch im Rahmen der Theorie zu erklären; es möge an dieser Stelle nur ein Fall erwähnt werden: das Cuprisalz der Picolinsäure (α -Pyridin-carbonsäure) besitzt im langwelligen Gebiete ebenfalls verstärkte Absorption (gegenüber $Cu^{++}aq$), die aber weniger groß ist als beim Glycinkupfer (für $1/\lambda = 1831$ wurde gefunden $k = 13.2$, während bei Glykokollkupfer $k = 22$ ist). Im kurzwelligen Gebiete zwischen $1/\lambda = 3400$ und 4000 fällt dagegen die Absorption des Salzes mit der der Säure ungefähr zusammen, insbesondere erleidet die selektive Absorption der Picolinsäure (Band bei $1/\lambda = 3750$, wäßrige Lö-

¹⁾ Ley und Ulrich, B. 42, 3444 [1909].

²⁾ Das war nicht ohne weiteres vorauszusehen: es sei daran erinnert, daß die Bildung des undissoziierten Mercuricyanids aus Mercuri-Ion und Cyan-Ion von einem nicht unbeträchtlichen hypsochromen Effekt begleitet ist (Ley und Fischer, Z. a. Ch. 82, 329).

sung) durch die Salzbildung mit Kupfer kaum eine nennenswerte Verschiebung. Dieses abweichende Verhalten steht nun mit anderen Beobachtungen am Kupfersalz der Picolinsäure im Einklang. Im Gegensatz zum Glycinkupfer ist dieses Salz wesentlich stärker elektrolytisch dissoziiert, es dürfte somit die Nebenvaleanzbindung weniger stark sein als im Falle des Glycinkupfers¹⁾. Es ist auch bemerkenswert, daß sich im Falle des Cupri-picolats¹⁾ die Nebenvaleanzwirkung optisch in erster Linie im langwelligen Teile des Spektrums zeigt.

In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen folgt aus diesen Untersuchungen, daß den innerkomplexen Charakter eines Salzes u. a. die Stärke der Nebenvaleanzbindung bestimmt²⁾, was man etwa durch folgende Formeln anschaulich machen könnte:



wo die Striche nicht die Zahl der Nebenvaleenzen bedeuten, sondern eine Vorstellung von der Intensität der Bindungen vermitteln sollen. Ferner folgt aus den bisherigen Beobachtungen, daß kontinuierliche Übergänge von den äußerst stark komplexen Verbindungen I bis zu denjenigen II existieren, die sich schon den undissoziierten, normalen Salzen III nähern, welche letztere erst das Ionenmaterial liefern können. In wäßriger Lösung sind Gleichgewichte zwischen I bezw. II und III sowie den aus III gebildeten Ionen anzunehmen.

III. Die Aminosäuren als innere Komplexsalze des Wasserstoffs.

Seit langem wurden die Aminosäuren vom Typus des Glycins als »innere Salze« aufgefaßt, deren Formeln früher allgemein $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ geschrieben wurden. Wendet man die Wernerschen Ansichten über die Natur der Ammoniumsalze³⁾ auf diese Verbindungen an, so stellen sich die Aminosäuren als innere Komplexsalze des Wasserstoffs $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ dar, der wie in anderen Fällen die Funktionen eines Metalls ausübt. Es wäre nun verkehrt anzunehmen, daß jede Amino-

¹⁾ Ähnliches gilt nach später mitzuteilenden Untersuchungen des Hrn. Ficken vom Kobaltosalz der Picolinsäure, während das Kobaltisalz zu den äußerst stark komplexen Verbindungen gehört.

²⁾ Siehe Dissertation von H. Winkler, Leipzig 1911, ferner H. Kauffmann, Valenzlehre. Die anschaulichste Deutung obiger Verhältnisse läßt sich im Sinne der elektroatomistischen Vorstellungen von J. Stark geben.

³⁾ Siehe z. B.: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, 3. Aufl., S. 247.

säure ein einheitliches inneres Komplexsalz darstellt; ganz allgemein wird in der wäßrigen Lösung einer derartigen Säure ein Gleichgewicht zwischen der Salzform und der »offenen« Form vorhanden sein, von denen nur letztere das Ionenmaterial liefert:



und zwar sowohl Anionen $\text{NH}_2.\text{R}.\text{CO}_2$, als auch Kationen $\text{NH}_3.\text{R}.\text{COOH}$. Auch optisch ist unter Umständen die Frage nach der Konstitution der Aminosäuren zu lösen: ist die Aminogruppe an einen aromatischen Rest gebunden, so läßt sich, wie früher festgestellt wurde¹⁾, durch Vergleich der Absorptionsspektren von Säure und Ester entscheiden, ob ersterer cyclische Konstitution zukommt und diese somit als inneres Komplexsalz des Wasserstoffs angesprochen werden muß. Aliphatische Aminosäuren sind optisch von den angegebenen Gesichtspunkten aus wenig untersucht. Wie der eine von uns fand, absorbieren Glycin und Alanin sehr wenig und erst bei sehr kurzen Wellen; die Zahlen sollen später im Zusammenhang mit anderen Messungen gegeben werden. Auch Piperido-essigsäure ist früheren Messungen zufolge²⁾ im Ultraviolett äußerst durchlässig, während der Ester wesentlich stärkere Absorption besitzt. Diese große durch den Lösungsmiteleinfluß nicht zu erklärende Differenz kann nur auf einem konstitutiven Unterschiede zwischen Ester und Säure in dem oben angedeuteten Sinne beruhen. Diese Messungen wurden jetzt vervollständigt durch den Vergleich der Lichtabsorption von Säure und Natriumsalz. Die Messungen wurden in 0.1-mol. wäßriger Lösung angestellt; das Salz, aus der Säure und titrierter Natronlauge in Lösung bereitet, enthielt einen Überschuß von ca. 20 % an Natriumhydroxyd, letzteres war in 0.12-mol. wäßriger Lösung bei 10 mm Schichtdicke bis ca. 4500 ($1/\lambda$) durchlässig²⁾.

Schicht- dicke mm	Säure 0.1-mol. $1/\lambda$	Na-Salz $1/\lambda$	Schicht- dicke mm	Na-Salz 0.04-mol. $1/\lambda$
10	4430	4040	25	4029
8		4060	20	4045
6	4480	4085		
5		4100		
4	4500	4150	10	4113

¹⁾ Ley und Ulrich, B. **42**, 3440 [1909]. ²⁾ B. **42**, 3447 [1909].

³⁾ Die aus metallischem Natrium dargestellte Lauge enthielt vielleicht geringe Verunreinigungen, die aber keinen wesentlichen Einfluß ausübten: es möge besonders betont werden, daß die Angaben in dem kurzwelligen Gebiete ($> 1/\lambda = 4300$) nicht auf große Genauigkeit Anspruch erheben, da die Eisenlinien in diesem Gebiete ziemlich schwach sind.

Die bei der 0.1-mol. Lösung des Natriumsalzes erhaltenen Zahlen stimmen überein mit denen einer früheren Messung, bei der ein anderes Präparat von Piperido-essigsäure verwendet und die Lösung 0.04-molar war (s. letzte Spalte).

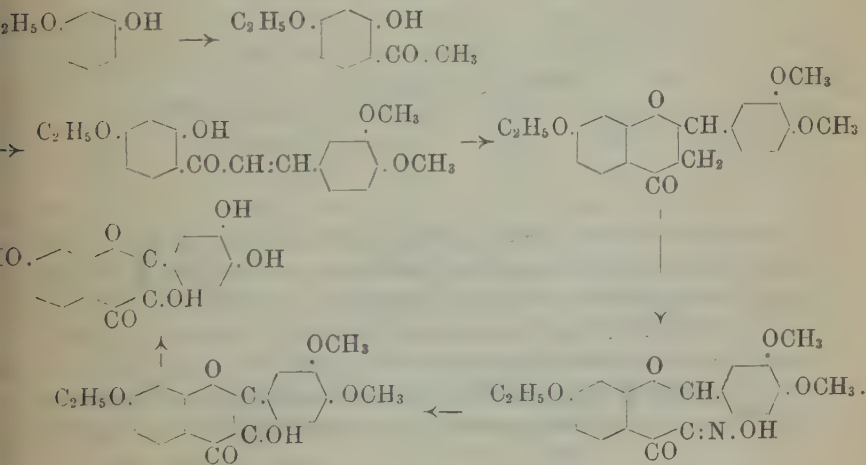
Danach wird die Absorption der Säure durch Salzbildung um annähernd 400 Einheiten nach längeren Wellen verschoben. Erinnert man sich nun der Tatsache¹⁾, daß die Absorption der Carbonsäuren durch Salzbildung gerade im entgegengesetzten Sinne verschoben wird, so ist die Annahme begründet, daß jener Effekt bei der Aminosäure mit der konstitutiven Veränderung bei Salz- bzw. Esterbildung zusammenhängt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

12. K. v. Auwers und P. Pohl: Eine Synthese des Fisetins.

(Eingegangen am 9. Januar 1915.)

Im Verlauf seiner bekannten Arbeiten über die natürlichen gelben Farbstoffe gelang v. Kostanecki in Gemeinschaft mit Lampe und Tambor²⁾ u. a. auch die künstliche Darstellung des Farbstoffs von *Rhus cotinus*, des Fisetins. Als Ausgangsmaterial diente der Monoäthyläther des Resorcins, aus dem jene Substanz in folgender Weise aufgebaut wurde:



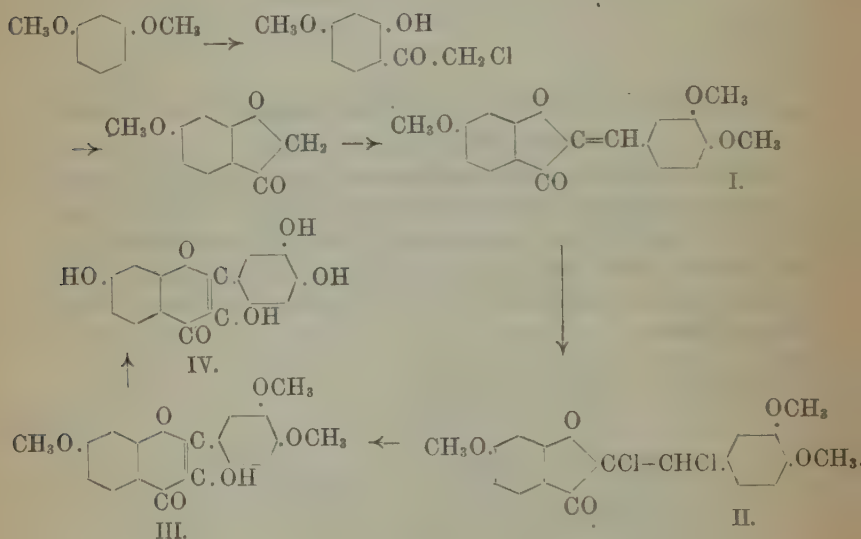
¹⁾ J. Bielecki und V. Henri, B. **46**, 1315 [1913]; Hantzsch und Scharf, B. **46**, 3570 [1913].

²⁾ B. 37, 784 [1904].

Später haben v. Kostanecki und Nitkowski¹⁾ diese Synthese wiederholt; nur gingen sie dabei statt vom Äthyläther vom Methyläther des Resorcins aus.

Als vor einigen Jahren Auwers und K. Müller²⁾ gefunden hatten, daß sich das Bromid eines Benzal-methyl-cumaranons durch Alkali leicht in ein Flavonol überführen ließ, wiesen sie bereits darauf hin, daß damit möglicherweise ein neuer Weg zur Synthese jener Farbstoffe eröffnet sei, falls nämlich die in jenem Fall beobachtete Umwandlung eine Reaktion von allgemeinem Charakter ist.

So war z. B. eine Synthese des Fisetins auf folgendem Wege denkbar:

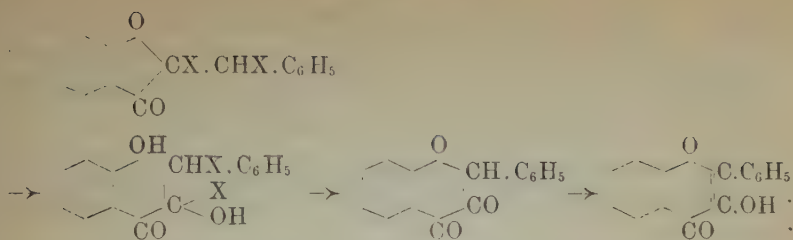


Bei dem Versuch, diese Synthese durchzuführen, stießen wir jedoch auf solche Schwierigkeiten, daß wir zunächst auf die Erreichung unseres Zieles verzichten mußten und erst den Mechanismus der Reaktion näher aufzuklären suchten. Über das Ergebnis dieser Untersuchungen haben wir an anderer Stelle³⁾ berichtet. Es konnte festgestellt werden, daß der Weg von einem Benzal-cumaranon-dichlorid oder -dibromid zu einem Flavonol folgendermaßen verläuft:

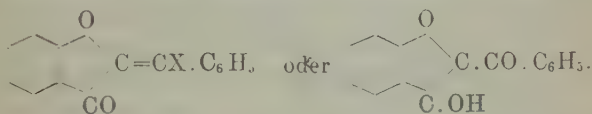
¹⁾ B. 38, 3587 [1905].

²⁾ B. 41, 4233 [1908].

³⁾ A. 405, 243 [1914].



Nur wenn der Cumaranonring durch das Alkali eher geöffnet wird, bevor Halogenwasserstoff aus dem Molekül abgespalten wird, entsteht ein Flavonol; im andern Fall wird ein Monochlor-(brom)-benzalderivat gebildet, das entweder unverändert bleibt oder, wenn es nicht verharzt, in ein Benzoyl-oxy-cumaron übergeht:



Weiter ergab sich, daß bei der Einwirkung von Alkali auf jene Halogenadditionsprodukte in der Regel beide Reaktionen nebeneinander eintreten, daß aber Methyl oder Methoxyl in *para*-Stellung zum Sauerstoff des Cumaranonringes die Bildung der Flavonole begünstigen, während die gleichen Substituenten in *meta*-Stellung die umgekehrte Wirkung ausüben.

Da nun, wie die oben gegebenen Formeln zeigen, der Weg zum Fisetin über ein Cumaron mit *meta*-ständigem Methoxyl führt, war die Ursache unseres Mißerfolges aufgeklärt. Andererseits durften wir aber auf Grund der inzwischen gesammelten Erfahrungen hoffen, doch auf jenem Wege den Farbstoff, wenn auch nur als Nebenprodukt, zu erhalten. Wir haben daher unsere früheren Versuche wieder aufgenommen und in der Tat unsere Erwartung bestätigt gefunden. Allerdings war die Menge des schließlich gewonnenen Fisetins (IV) nur sehr gering, denn bei der Behandlung des Trimethoxy-benzal-cumaron-dichlorids (II) mit Alkali entstand der Fisetin-trimethyläther (III) nur in einer Ausbeute von etwa 6% d. Th.; die Hauptmenge wurde, wie zu erwarten war, in das Monochlor-benzal-Derivat verwandelt.

Auch nach dem Kostaneckischen Verfahren ist die Darstellung des Fisetins mühsam und wenig ergiebig, namentlich weil die Gewinnung der Flavanone aus den Chalkonen schwierig und verlustreich ist. Ein sicherer Vergleich der beiden Methoden ist nicht möglich, da wir das Fisetin nur auf unserem Wege dargestellt haben, und sich in den Kostaneckischen Arbeiten keine Angaben über die bei den verschiedenen Operationen erzielten Ausbeuten finden. Trotzdem be-

zweifeln wir nicht, daß das von v. Kostanecki und seinen Mitarbeitern ersonnene Verfahren den Vorzug verdient. Unsere Methode besitzt daher nur theoretisches Interesse als eine zweite Synthese jenes natürlichen Farbstoffs, durch die seine Konstitution erneut bewiesen wird.

Das 3',4'-Dimethoxybenzal-[5-methoxy-cumaranon-2] (Formel I) ist bereits früher von Blom und Tambor¹⁾ und von uns²⁾ beschrieben worden.

Das Dibromid dieser Verbindung erwies sich als so unbeständig, daß es zur Darstellung des Fisetin-trimethyläthers nicht verwendet werden konnte.

Das entsprechende Dichlorid (II) war zwar etwas beständiger, doch konnte es nicht in völlig reinem Zustand gewonnen werden. Auch wenn man mit berechneten Mengen Chlor unter Kühlung arbeitete, entstanden beim Umkrystallisieren des Rohproduktes Gemische von Dichlorid, Monochlorbenzal-Derivat und höher chlorierten Produkten. Überschüssiges Chlor führte zu einem anscheinend einheitlichen Trichlorderivat, das jedoch für unsere Zwecke nicht verwendbar war. Die Beschreibung aller dieser Substanzen, die zum großen Teil auch analysiert wurden, bietet kein Interesse.

Schließlich blieben wir bei folgender Arbeitsweise stehen, die leidlich reines, zur Weiterverarbeitung geeignetes Dichlorid lieferte: In die chloroformische Lösung von 10 g Trimethoxyderivat I leitete man unter Eiskühlung und Rühren mit der Turbine langsam 1 Mol.-Gew. Chlor ein, das nach der Vorschrift von Graebe³⁾ aus 2.1 g Kaliumpermanganat und 13.5 ccm konzentrierter Salzsäure entwickelt wurde. Das Chlor durchstrich eine kleine, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche und wurde zum Schluß durch einen Strom von Kohlendioxyd aus dem Entwicklungsgefäß verdrängt. Da die Schwefelsäure etwas Chlor zurückhielt, wurde in Wirklichkeit etwas weniger als die berechnete Menge Chlor in die Lösung eingeleitet. Trotzdem zeigte das Auftreten von Chlorwasserstoff an, daß z. T. Substitution im Kern eingetreten war. Man spritzte nun die dunkelrote Flüssigkeit mit soviel Petroläther — mindestens 400 ccm — aus, bis das Filtrat von dem rotgefärbten, flockigen Niederschlag rein gelb ablief. Nach 12-stündigem Stehen hatten sich durchschnittlich 4—4.8 g Dichlorid abgeschieden, das hellgelb oder schwach rötlich gefärbt und öfters schön krystallisiert war. Es schmolz unscharf bei 160—170° und wurde ohne weitere Reinigung verarbeitet.

¹⁾ B. 38, 3590 [1905].

²⁾ a. a. O. S. 268.

³⁾ B. 35, 44 [1902].

Fisetin-trimethyläther (III).

In die siedende Lösung von 200 ccm n_{10} -Natronlauge und 500 ccm Alkohol trug man nach und nach 4 g fein gepulvertes Dichlorid ein, wobei man vor jeder neuen Zugabe die völlige Lösung abwartete. Man säuerte darauf schwach an, dampfte ein, bis sich ein Öl abzuscheiden begann, ließ einen Tag in der Kälte stehen und filtrierte dann die ausgefallene feste Substanz ab. Dieses Produkt löste man in möglichst wenig warmem Alkohol, fügte 2.5 ccm 2*n*-Natronlauge hinzu und versetzte allmählich mit 600 ccm Wasser, wobei man Sorge dafür trug, daß der entstehende gelbe Niederschlag sich gut abschied. Nun wurde zum Sieden erhitzt, das Ungelöste, das zusammengebackt war, abfiltriert, und das Filtrat rasch angesäuert. Den so erhaltenen rohen Fisetin-trimethyläther saugte man nach längerem Stehen ab und kochte ihn einmal mit wenig Alkohol aus. Im ganzen lieferten 34 g Dichlorid nicht mehr als 1.7 g_c von diesem Rohprodukt.

Da die Substanz noch chlorhaltig war und durch Umkrystallisieren nicht völlig gereinigt werden konnte, unterwarf man sie noch einmal der gleichen Behandlung mit Alkali. Für die ganze Menge wurden 20 ccm 2*n*-Natronlauge und 5 l Wasser angewandt; die siedend heiße Lösung ließ man in eisgekühlte verdünnte Säure eintreten. Das ausgeschiedene Produkt wurde einmal aus Alkohol umkrystallisiert und dann zur Reinigung durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in die bekannte Acetylverbindung des Fisetin-trimethyläthers verwandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolzen die schönen, glänzenden, fast farblosen Nadeln, die chlorfrei waren, konstant bei 167°. In der Literatur¹⁾ ist der Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 170° angegeben, doch haben wir häufig den Schmelzpunkt von Präparaten, die sicher rein waren, um etwa 3° tiefer gefunden als v. Kostanecki²⁾.

Durch kurzes Kochen mit alkoholischer Lauge wurde aus dem Acetat der freie Fisetin-trimethyläther zurückgewonnen, der einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurde und nunmehr alle in der Literatur angegebenen Eigenschaften besaß. Denn die Substanz bildete hellgelbe, kleine Nadeln vom Schmp. 186—187° — statt 186° —, löste sich in konzentrierter Schwefelsäure und in Alkohol gelb mit schwach grüner Fluoreszenz und bildete ein schwer lösliches gelbes Natriumsalz.

Die Identität konnte mit besonderer Schärfe festgestellt werden, da wir unser Präparat unmittelbar mit einem Kostaneckischen vergleichen konnten, von dem uns Hr. J. Tambor gütigst eine Probe

¹⁾ B. 38, 3589 [1905].

²⁾ Vergl. A. 405, 247 [1914].

übersandt hatte. Auch ein Gemisch beider Produkte schmolz bei 186—187°.

Fisetin (IV).

Zur Gewinnung des Fisetins kochte man das Acetat des Trimethyläthers 4 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure und schied dann den Farbstoff durch Eingießen der Flüssigkeit in eine Lösung von Natriumbisulfit ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, wobei die sich zuerst abscheidenden dunkleren Flocken vorweg abfiltriert wurden, war die Substanz rein.

Auch in diesem Falle standen uns durch Hrn. Tambors dankenswerte Vermittelung zum Vergleich einige Milligramme eines Kosta-neckischen Originalpräparats zur Verfügung, das in allen Stücken mit unserer Substanz übereinstimmte. Beide Proben bestanden aus licht gelblich-bräunlichen Nadelchen, schmolzen für sich und gemischt bei 330°, nahmen beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe Orangefärbung an und lösten sich in der Säure mit dem gleichen gelben Farbton und schwach grüner Fluorescenz.

Marburg, Chemisches Institut.

13. K. v. Auwers: Über Acetoderivate des *symm.-m*-Xylenols.

[Vorläufige Mitteilung.]

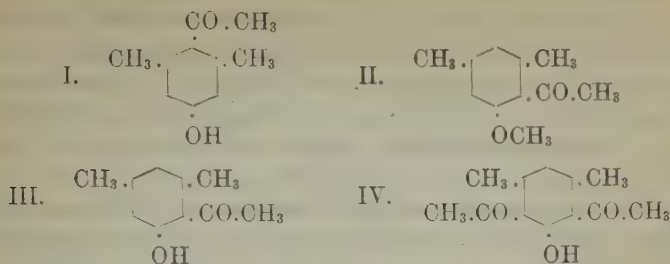
(Eingegangen am 9. Januar 1915.)

Die soeben erschienene Arbeit von Witt und Braun¹⁾: »Über Umlagerungen in der Gruppe der Aceto-naphthole« veranlaßt mich schon jetzt kurz mitzuteilen, daß auch bei der Bildung von Acetoderivaten des *symm.-m*-Xylenols Beobachtungen, die von den üblichen abweichen, gemacht worden sind.

Bei einer Untersuchung, die Hr. stud. A. Steinich seinerzeit im Greifswalder chemischen Institut auf meine Veranlassung ausführte, stellte er u. a. aus dem Methyläther des genannten Phenols und Acetylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Methode ein Keton dar, das zunächst als ein *para*-Derivat angesehen wurde, weil nach Gattermann, dessen Beobachtungen seitdem immer von neuem bestätigt wurden, der Säurerest bei dieser Reaktion wenn möglich die *para*-Stellung zum Methoxyl aufsucht. Entsprechend wurde dem durch

¹⁾ B. 47, 3216 [1914].

Verseifung des Äthers gewonnenen freien Oxyketon die Formel I erteilt.



Als jedoch später diese Substanzen und ihre Umwandlungsprodukte im hiesigen Institut von Hrn. stud. E. Borsche näher untersucht wurden, stellte sich bald heraus, daß in ihnen die isomeren *ortho*-Derivate II und III vorliegen. Die *para*-Verbindungen scheinen nicht einmal als Nebenprodukte, oder höchstens in sehr geringer Menge zu entstehen, denn bisher konnte ihre Bildung nicht festgestellt werden.

Auch wenn man das Xylenol zunächst in seinen Acetylesther verwandelt und diesen dann mit Aluminiumchlorid umlagert, erhält man nicht, wie in anderen Fällen, ein Gemisch von *ortho*- und *para*-Derivat, sondern wiederum nur das *o*-Aceto-xylenol.

Endlich wurde noch versucht, das *para*-Derivat aus dem Acetylesther durch Behandlung mit Chlorzink zu gewinnen, da Eykman¹⁾ gefunden hat, daß das *m*-Kresylacetat durch Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur in das *p*-Aceto-*m*-kresol verwandelt wird, während in der Hitze die *ortho*-Verbindung entsteht. Bei diesem Versuch wurde jedoch das angewandte Xylenol zum allergrößten Teil zurückgewonnen; die geringe Menge Keton, die entstanden war, erwies sich wieder als das *ortho*-Derivat.

Neben dem Mono-aceto-xylenol bildet sich in der Regel, je nach den Versuchsbedingungen in größerer oder geringerer Menge, eine Diaceto-Verbindung, in der sich beide Acetylgruppen in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl befinden (IV). Diese Tatsache beweist noch deutlicher die auffallende Sonderstellung, die das *symm.-m*-Xylenol bei der Bildung von Ketonen einnimmt.

Erwähnt sei noch, daß das *o*-Aceto-xylenol nicht etwa erst bei der Verseifung einer zunächst gebildeten *para*-Verbindung durch Wanderung eines Essigsäurerestes entsteht, denn bei der Methylierung dieses Oxyketons erhält man den ursprünglichen Methyläther zurück.

¹⁾ Chem. Weekbl. 1, 453 [1904].

Die Konstitution der einzelnen Verbindungen ist durch verschiedene Versuchsreihen sicher festgestellt worden, doch soll darüber, ebenso wie über eine Reihe von Umwandlungsprodukten jener Ketone und andere Derivate des *symm.-m*-Xylenols, erst später berichtet werden, sobald einige Versuche, mit denen Hr. E. Borsche noch beschäftigt ist, zum Abschluß gebracht sind. Ich beschränke mich daher vorläufig auf die folgenden kurzen Angaben über die erwähnten Ketone.

Methyläther des *o*-Aceto-*symm.-m*-xylenols. Entsteht als Hauptprodukt, wenn ein äquimolekulares Gemisch von Xylenol-methyläther und Acetylchlorid, das mit Schwefelkohlenstoff verdünnt ist, in gelinder Wärme mit Aluminiumchlorid behandelt wird. Man arbeitet das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise auf, entfernt durch Schütteln mit Natronlauge freies Oxyketon und rektifiziert schließlich den Äther im Vakuum.

Der Körper siedet unter 14 mm Druck bei 135°. Das Destillat, ein farbloses oder schwach gelbliches, mitunter etwas grünlich schimmerndes Öl erstarrt beim Abkühlen oder Impfen zu einer Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton bei 48—49° schmilzt. Aus niedrigsiedendem Petroläther krystallisiert die Verbindung in glänzenden, farblosen Nadeln, die den gleichen Schmelzpunkt besitzen.

0.2388 g Sbst.: 0.6480 g CO₂, 0.1686 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.1, H 7.9.

Gef. » 74.0, » 7.9.

o-Aceto-*symm.-m*-xylenol. Man kann die Substanz auf dem gleichen Wege gewinnen wie ihren Methyläther, nur muß man in diesem Falle eine größere Menge von Aluminiumchlorid anwenden und das Reaktionsgemisch einige Stunden auf dem Wasserbade kochen. Zur Reinigung treibt man das Keton mit Wasserdampf über und krystallisiert es dann einmal aus niedrig siedendem Petroläther um. Die Ausbeute betrug bei den bisherigen Versuchen etwa 60 % der Theorie.

Für die Darstellung größerer Mengen ist es vielleicht vorteilhafter, vom Essigsäureester des *symm.-m*-Xylenols auszugehen. Man fügt zu dem Öl allmählich unter Eiskühlung die doppelt-molekulare Menge fein gepulvertes Aluminiumchlorid und erhitzt zum Schluß das Gemisch 2 Stunden auf dem Wasserbade. Bei der dann folgenden Destillation mit Wasserdampf geht am Anfang etwas zurückgebildetes Xylenol und zum Schluß ein wenig Diaceto-xylenol mit über. Man unterwirft daher zweckmäßig das gesammelte und getrocknete Destillat zunächst einer Rektifikation im Vakuum und krystallisiert erst dann die Hauptfraktion nach dem Erstarren aus Petroläther um. Über die Ausbeuten, die sich bei dieser Arbeitsweise erzielen lassen, kann noch nichts Bestimmtes gesagt werden.

Der Körper bildet lange, weiße, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 57—58° und siedet unter 18 mm Druck bei 140—141°. In den meisten organischen Mitteln ist er leicht löslich. Von verdünnten Laugen wird die Substanz leicht mit gelber Farbe aufgenommen; ihre wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

0.1920 g Subst.: 0.5138 g CO₂, 0.1280 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.1, H 7.4.

Gef. » 73.0, » 7.5.

o,o-Diaceto-symm.-*m*-xylenol. Zur Gewinnung dieses Nebenproduktes behandelt man das auf dem einen oder anderen Wege gewonnene Reaktionsgemisch, sobald die Hauptmenge des Mono-acetoderivates übergetrieben ist, mit gespanntem Wasserdampf. Der Körper geht in weißen Nadeln über, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin rein sind.

Derbe, flache, glasglänzende Nadeln, die in größeren Mengen meist licht bräunlich aussehen. Schmp. 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin, sehr schwer in Petroläther. Löst sich gleichfalls mit gelber Farbe in Alkalien und gibt mit Eisenchlorid ebenfalls eine violette Färbung.

0.1956 g Subst.: 0.5019 g CO₂, 0.1312 g H₂O. — 0.1672 g Subst.: 0.4314 g CO₂, 0.1058 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.9, H 6.8.

Gef. » 70.0, 70.4, » 7.5, 7.1.

Marburg, Chemisches Institut.

14. Emil Fischer: Reduktion der Aryl-sulfamide durch Jodwasserstoff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

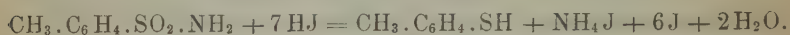
(Eingegangen am 11. Januar 1915.)

Die Arylsulfoverbindungen von organischen Basen, Aminosäuren usw. sind meist in Wasser schwer löslich und werden deshalb öfters für die Erkennung und Isolierung jener Stoffe benutzt¹⁾. Leider ist die nachträgliche Abspaltung der Arylsulfogruppe ziemlich schwierig, denn sie erfordert vielstündiges Erhitzen mit starker Salzsäure auf 100°, und in einzelnen Fällen muß man die Temperatur noch mehr steigern. Dabei wächst die Gefahr, daß empfindliche Basen und Aminosäuren verändert werden und als besonders lästig habe ich die

¹⁾ E. Fischer und P. Bergell, B. 35, 3779 [1902].

häufig eintretende teilweise Racemisierung optisch-aktiver Substanzen empfunden¹⁾.

Um hier ein bequemerer Verfahren zu schaffen, kam ich auf den Gedanken, rauchenden Jodwasserstoff für die Abspaltung der Arylsulfogruppe anzuwenden, und beobachtete dabei eine alsbald eintretende Reduktion, die sich durch Braunfärbung der Flüssigkeit bemerkbar machte. Diese Reaktion setzt ein bei der Sulfogruppe, welche dabei in die Mercaptogruppe übergeht, während gleichzeitig die Abspaltung vom Stickstoff stattfindet. Sie geht glatt und rasch vonstatten, wenn man das frei werdende Jod durch Zusatz von Jodphosphonium wieder reduziert und die Operation im geschlossenen Gefäß bei 70—100° vornimmt. Der Vorgang vollzieht sich für das Toluolsulfamid nach folgender Gleichung:



Ebenso leicht wie das Amid werden das Anilid und das Derivat des Glykokolls reduziert. Das Verfahren hat sich besonders bewährt für die Regenerierung der aktiven Aminosäuren aus den Arylsulfoverbindungen, wie der Versuch mit *p*-Toluolsulfo-*d*-phenylalanin zeigt. Erst durch seine Anwendung ist es Hrn. Lipschitz und mir gelungen, aus dem *l*-Tyrosin über die Toluolsulfoverbindung und deren Methylderivat zum aktiven *N*-Methyl-tyrosin zu gelangen und seine Identität mit dem natürlichen Ratanhin festzustellen, worüber wir an anderer Stelle berichten werden.

Man kann nun auch daran denken, die Arylsulfoverbindungen ebenso wie andere Acylderivate für die Spaltung racemischer Aminosäuren in die optisch-aktiven Komponenten zu benutzen.

Für die ausführlichen Versuche habe ich die *p*-Toluolsulfo-derivate benutzt, weil sie am leichtesten zugänglich sind und weil das durch die Reduktion entstehende hübsch krystallisierende *p*-Tolylmercaptan (Thio-kresol) bequem identifiziert werden kann. Daß auch kompliziertere Sulfamide sich ebenso verhalten, zeigt der Versuch mit β -Naphthalinsulfo-*d*-alaninester.

Ebenso ist das Chlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \text{Cl}$ gegen Jodwasserstoff sehr empfindlich, wie man es nach dem allgemein bekannten Verhalten solcher Chloride gegen naszierenden Wasserstoff erwarten konnte. Zudem hat P. T. Cleve²⁾ bereits aus Benzolsulfochlorid durch Jodwasserstoff Diphenyldisulfid erhalten und die gleiche Reaktion

¹⁾ Das Gleiche gilt für die Derivate der neuerdings von T. B. Johnson und J. A. Ambler (C. 1914, 1, 1258) empfohlenen Benzylsulfo-äure, da bei ihrer Hydrolyse Temperaturen von 130—150° angewandt wurden.

²⁾ B. 21, 1099 [1888].

in vielen anderen Fällen beobachtet. Daß er andererseits die Sulfamide sehr resistent gegen Jodwasserstoff fand und erst bei hoher Temperatur unter Mitwirkung von Phosphor Reduktion erzielte, lag wohl nur an den Bedingungen des Versuchs, z. B. an der Konzentration der Säure.

Im Gegensatz zu den Amiden und dem Chlorid wird die *p*-Toluolsulfosäure selbst von Jodwasserstoff unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen. Auch bei dem Äthylester¹⁾ tritt Reduktion entweder gar nicht, oder doch nur in ganz geringem Maße ein. Merkwürdigerweise verhält sich das Benzoesäure-sulfinid (Saccharin) ähnlich.

Die Sonderstellung der Arylsulfamide erinnert an die Amide der aromatischen Carbonsäuren, die nach der Beobachtung von J. Guareschi²⁾ durch Natriumamalgam in schwach saurer Lösung rasch angegriffen werden und die den Säuren entsprechenden Alkohole liefern.

Trotz dieser Ähnlichkeit sind aber beide Vorgänge verschieden bezüglich des Reduktionsmittels; denn Benzanid wird von warmem rauchendem Jodwasserstoff nicht reduziert, sondern langsam hydrolysiert und umgekehrt habe ich bei der Behandlung von Toluolsulfamid mit Natriumamalgam und wenig Schwefelsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung keine Bildung von Tolylmercaptan beobachtet.

Die Verschiedenheit der an Stickstoff oder an Sauerstoff gebundenen Arylsulfogruppe zeigt sich in sehr charakteristischer Weise bei den Derivaten des Tyrosins. So verliert das Di-[toluolsulfo]-tyrosin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, beim Erwärmen mit Jodwasserstoff leicht die am Stickstoff sitzende Toluolsulfogruppe als Tolylmercaptan und es entsteht *O*-[*p*-Toluolsulfo]-tyrosin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$. Aus letzterem wird die Toluolsulfo-Gruppe erst durch langes Erhitzen mit starken Säuren abgespalten.

Selbstverständlich kann die Probe mit Jodwasserstoff benutzt werden, um im Zweifelsfalle zu entscheiden, ob die Arylsulfogruppe amid- oder esterartig gebunden ist.

Der auffallende Unterschied zwischen freier Sulfosäure und ihren Amiden ist auch bei Benzylderivaten vorhanden. Während die Benzylsulfosäure selbst unter den oben geschilderten Bedingungen nicht reduziert wird, tritt die Reaktion beim Benzylsulfamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot$

¹⁾ Einen ähnlichen Unterschied zwischen Chlorid und Ester hat A. Gutmann in dem Verhalten gegen Natriumarsenit gefunden B. **47**, 635 [1914].

²⁾ B. **7**, 1462 [1874]. Vergl. auch A. Hutchinson, B. **24**, 173 [1891].

$\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, sehr leicht ein. Aber der Vorgang ist hier nicht so einfach wie bei den Arylsulfamiden; denn es entsteht neben Ammoniak und Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge Benzyljodid. Leider war es mir bisher nicht möglich, das Äthylsulfamid zu prüfen.

Für die nachfolgenden Versuche diente käufliche rauchende Jodwasserstoffsäure (D 1.96), die durch längeres Schütteln mit wenig Jodphosphonium entfärbt war. Die geringe Menge des gelösten Jodphosphoniums kann durch Spuren von Jod wieder entfernt werden. Man erhält dann eine farblose Säure, bei der sich eine reduzierende Wirkung auf andere Stoffe sofort durch Braunfärbung kundgibt.

Reduktion von *p*-Toluol-sulfamid.

Werden 5 g mit 50 ccm Jodwasserstoffsäure (D 1.96) und 7 g zerkleinertem Jodphosphonium (1.5 Mol.) im Einschlußrohr erwärmt, so geht das Amid bald in Lösung, und bei etwa 75° Badtemperatur macht sich die Reaktion durch starke Braunfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Beim Umschütteln verschwindet die Färbung wieder. Steigert man die Temperatur des Bades auf 80–85° und bewegt das Rohr häufig, so beginnt bald die Abscheidung des *p*-Tolylmercaptans, das als wenig gefärbtes Öl auf der Jodwasserstoffsäure schwimmt. Die Reaktion ist beendet, wenn beim ruhigen Stehen des Rohrs keine Färbung der Lösung mehr eintritt. Das ist nach 25–30 Minuten der Fall, besonders wenn zum Schluß die Temperatur des Bades auf 100° gebracht wird. Beim Abkühlen erstarrt das ölige Mercaptan krystallinisch. Man gießt in etwa 300 ccm Wasser, kühlt auf 0° und filtriert die Krystallmasse. Ausbeute 3.1 g oder 85 % der Theorie. Das Präparat war in verdünnter Natronlauge bis auf Spuren löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz es bei 44°.

0.1115 g Sbst.: 0.2764 g CO_2 , 0.0619 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{S}$ (124.13). Ber. C 67.67, H 6.50.

Gef. » 67.61, » 6.21.

Die wäßrige Mutterlauge enthielt erhebliche Meugen Ammoniak, das nach dem Übersättigen mit Lauge abdestilliert und in Ammoniumchloroplatinat verwandelt wurde.

Die Reduktion geht auch ohne Jodphosphonium im selben Sinne vonstatten. Nur entsteht dann nicht das Mercaptan, sondern das entsprechende Disulfid. Als 2 g des Amids mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure eine Stunde auf 100° erhitzt wurden, war die Flüssigkeit tief dunkel. Beim Verdünnen mit Wasser und Abkühlen erstarrte das ausgeschiedene Öl rasch und das Produkt zeigte alle Eigenschaften des Tolyldisulfids. Ausbeute 1.2 g. Die Menge des freien

Jods betrug nach der Titration 6.4 g, während nach der Rechnung 7.4 g hätten entstehen müssen.

Benzol-sulfamid. 5 g wurden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure und 7.5 g Jodphosphonium in obiger Weise behandelt. Eintritt der Braunfärbung bei etwa 60° des Bades. Bei 75—80° erfolgte bald Abscheidung des öligen Phenylmercaptans. Nach Beendigung der Reaktion wurde in Wasser gegossen, das Mercaptan ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers destilliert. Ausbeute sehr gut. Sdp. 168—169° bei 743 mm. Das Öl war klar löslich in verdünntem Alkali, gab mit Schwefelsäure kirschrote Färbung und besaß den Geruch des Phenylmercaptans. Die jodwasserstoffsäure Mutterlauge enthielt viel Ammoniak.

p-Toluol-sulfanilid. 2 g wurden im geschlossenen Rohr mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure und 2 g Jodphosphonium erwärmt. Schon bei 60° zeigte sich starke Braunfärbung, obschon noch ein großer Teil des Anilids ungelöst war. Beim weiteren Erhitzen auf 75—80° und häufigem Schütteln trat an die Stelle des Anilids bald eine dunkle, halbölige Masse, die schließlich kristallinisch und fast farblos wurde. Die Reaktion nahm auch hier etwa 30 Minuten in Anspruch. Die feste Masse erwies sich als jodwasserstoffsäures Anilin¹⁾, dem das ölige Mercaptan beigemengt war. Die ganze Masse wurde in Wasser gegossen, abgekühlt, das *p*-Tolylmercaptan abfiltriert und nach passender Reinigung durch den Schmelzpunkt identifiziert. Ausbeute sehr gut. Aus der Mutterlauge wurde das Anilin isoliert und durch die üblichen Proben gekennzeichnet.

p-Toluolsulfo-glykokoll. Die Wirkung von Jodwasserstoff und Jodphosphonium geht, wie bei den Amiden, leicht und rasch vonstatten. Das Tolylmercaptan wurde in guter Ausbeute erhalten und durch den Schmelzpunkt identifiziert.

p-Toluolsulfo-*d*-phenylalanin,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7) \cdot COOH$.

Die noch unbekannte Verbindung entsteht aus *d*-Phenylalanin und *p*-Toluolsulfochlorid und wird an anderer Stelle beschrieben werden. 3 g wurden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure und 2.5 g Jodphosphonium im geschlossenen Rohr erwärmt. Bei etwa 70° Badtemperatur gab die Reaktion sich kund und bei 95° war sie trotz der geringen Löslichkeit des Ausgangskörpers nach etwa 30 Minuten beendet. Das ölig ausgeschiedene Mercaptan erstarrte beim Abkühlen zu großen Blättern. Es wurde nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert (1.05 g) und nach dem Umlösen durch den Schmp. 43—44°

¹⁾ Das Salz ist in der rauchenden Jodwasserstoffsäure selbst in der Wärme auffallend schwer löslich. Es sollte mich wundern, wenn diese Eigenschaft noch nicht beobachtet worden wäre; aber ich habe in den Lehrbüchern darüber nichts gefunden.

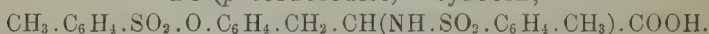
identifiziert. Zur Gewinnung des Phenylalanins wurde die jodwasserstoffsaurer Lösung unter geringem Druck bis zur Krystallisation eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und wieder eingeeengt, bis das Phenylalanin ausgefallen war. Ausbeute 1.5 g, also fast quantitativ.

Die aus heißem Wasser umkrystallisierte Aminosäure zeigte in zweiprozentiger wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{17} = + 33.4^\circ$, während früher für reinstes *d*-Phenylalanin $+ 35.08$ gefunden wurde.

Man ersieht daraus, daß durch die neue Methode aktive Aminosäuren aus ihren Arylsulfoderivaten nicht allein in ausgezeichneter Ausbeute, sondern auch in optisch ziemlich reinem Zustande gewonnen werden können.

β -Naphthalin-sulfo-alaninäthylester¹⁾. Die Reduktion ging leicht und rasch vonstatten. Das erst ölig abgeschiedene Mercaptan erstarrte beim Abkühlen zu blättrigen Krystallen. Es wurde nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert, in Alkali gelöst, durch Ansäuern wieder gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt ($79 - 81^\circ$) und die übrigen Eigenschaften entsprachen dem β -Thionaphthol.

Di-(*p*-toluolsulfo)-*l*-tyrosin,



Es wird auf die gleiche Weise gewonnen wie das Di- $[\beta$ -naphthalin-sulfo]-tyrosin²⁾, und die Ausbeute wird auch hier durch einen Überschuß von Chlorid erhöht. 9 g *l*-Tyrosin (aus Seide; $[\alpha]_D^{19} = - 8.0^\circ$ in 21-prozentiger Salzsäure) wurden in 100 ccm 2*n*-Natronlauge gelöst, dann eine Lösung von 38 g *p*-Toluolsulfochlorid in 100 ccm Äther zugefügt und auf der Maschine geschüttelt. Sehr rasch begann die Abscheidung eines farblosen Niederschlags, die Masse erwärmte sich schwach, und es entstand ein gleichmäßiger weißer Brei. Nach einer Stunde wurden wieder 100 ccm 2*n*-Natronlauge zugefügt, noch zwei Stunden geschüttelt und dann der Niederschlag, der das Natriumsalz des Di-toluolsulfo-tyrosins ist, abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus 1 l kochendem 35-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 22 g getrocknetes Salz oder 86 % der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Das lufttrockene Salz enthielt 2 Mol. Wasser, die bei 100° und 9 mm Druck über Phosphorpentoxyd völlig entweichen.

¹⁾ E. Fischer und P. Bergell, B. 35, 3782 [1902].

²⁾ E. Fischer und P. Pergell, B. 36, 2605 [1903].

0.2431 g lufttrockene Sbst. verloren 0.0158 g H₂O. — 0.2634 g lufttrockene Sbst. verloren 0.0172 g H₂O.

C₂₃H₂₂O₇NS₂Na + 2H₂O (547.41). Ber. H₂O 6.58. Gef. H₂O 6.50, 6.53.

0.2257 g getrocknete Sbst.: 0.0310 g Na₂SO₄. — 0.2461 g getrocknete Sbst.: 5.8 ccm N (33 % KOH, 19°, 759 mm).

C₂₃H₂₂O₇NS₂Na (511.38). Ber. Na 4.50, N 2.74.

Gef. » 4.45, » 2.72.

Das Salz krystallisiert aus Wasser in mikroskopischen, meist vierseitigen Plättchen. Es ist in kaltem Wasser recht schwer löslich. Die aus dem Natriumsalz leicht erhältliche freie Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, dünnen, meist sternförmig vereinigten Prismen. Leider haben die Analysen bisher keine scharf stimmenden Resultate ergeben. Das ist um so auffälliger, als die in der üblichen Weise durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Jodmethyl von Hrn. Dr. M. Bergmann daraus dargestellte Methylverbindung:

Di-[*p*-toluolsulfo]-*N*-methyl-tyrosin,

CH₃.C₆H₄.SO₂.O.C₆H₄.CH₂.CH[N(CH₃).SO₂.C₆H₄.CH₃].COOH,

sofort scharfe analytische Werte gab. Nach dem Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol bildet sie farblose Nadeln oder Prismen, die vielfach büschelförmig vereinigt sind. Im Capillarrohr beginnt sie gegen 150° zu sintern und schmilzt gegen 162—163° (korr.).

0.1664 g Sbst.: 0.3492 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.2913 g Sbst.: 7.2 ccm N (33 % KOH, 20°, 764 mm).

C₂₄H₂₅O₇NS₂ (503.35). Ber. C 57.22, H 5.01, N 2.78.

Gef. » 57.23, » 5.14, » 2.85.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-0.63^\circ \times 2.4847}{1 \times 0.7993 \times 0.0773} = -25.34^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Eine zweite Bestimmung mit einem anderen Präparat ergab: $[\alpha]_D^{20} = -25.7^\circ$.

O-[*p*-Toluolsulfo]-*l*-tyrosin,

CH₃.C₆H₄.SO₂.O.C₆H₄.CH₂.CH(NH₂).COOH.

Erwärmt man 3 g Di-[toluolsulfo]-*l*-tyrosin mit 50 ccm Jodwasserstoffsäure und 1.7 g Jodphosphonium im geschlossenen Rohr auf 100°, so geht es zum größeren Teil rasch in Lösung und der Rest verwandelt sich in ein dickes braunes Öl. Beim häufigen Umschütteln wird die Lösung farblos und das gebildete Tolylmercaptan sammelt sich als farbloses Öl auf der sauren Flüssigkeit. Nach 40 Minuten wurde die Operation unterbrochen, abgekühlt, der Rohrinhalt in 200 ccm Wasser gegossen und das rasch erstarrte Tolylmercaptan abfiltriert. Ausbeute 0.75 g. Schmp. 43—44°.

Das Monotoluolsulfo-tyrosin befindet sich als jodwasserstoffsäures Salz in der Mutterlauge. Diese wird unter geringem Druck bis zur beginnenden Krystallisation verdampft, der Rückstand in etwa 25 ccm Wasser gelöst und mit Ammoniak schwach übersättigt. Dabei fällt schon ein großer Teil des Toluolsulfo-tyrosins aus. Zur Neutralisation des überschüssigen Ammoniaks fügt man etwas Essigsäure zu, kühlt auf 0° und saugt den aus feinen, farblosen Nadeln bestehenden Niederschlag ab. Ausbeute 1.7 g oder ungefähr 85 % der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus je 100 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert und bei 75° unter 1 mm Druck getrocknet. 0.1637 g Subst.: 0.3443 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.1953 g Subst.: 7.3 ccm N (33 % KOH, 16°, 745 mm).

C₁₆H₁₇O₅NS (335.22). Ber. C 57.28, H 5.11, N 4.18.

Gef. » 57.36, » 5.34, » 4.28.

Die Lösung in *n*-Salzsäure ergab:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-0.30^\circ \times 2.3695^\circ}{1 \times 1.0345 \times 0.1500} = -4.58^\circ.$$

Eine zweite Bestimmung gab: $[\alpha]_D^{20} = -4.62^\circ$.

Größer war die Drehung in *n*-Natronlauge:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-0.76^\circ \times 2.8329}{1 \times 1.055 \times 0.1747} = -11.68^\circ.$$

Eine zweite Bestimmung gab: $[\alpha]_D^{20} = -11.67^\circ$.

Trotz der Übereinstimmung der Werte ist die optische Reinheit des Präparats keineswegs gewährleistet. Ich vermute sogar, daß es etwas Racemkörper enthielt, da schon das als Ausgangsmaterial dienende Tyrosin nicht ganz rein war.

Das *O*-[*p*-Toluolsulfo]-*l*-tyrosin hat keinen konstanten Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen sintert es schon von 180° an und schmilzt unter Aufschäumen und geringer Braunfärbung gegen 218° (korr.). Es krystallisiert aus heißem Wasser in feinen verfilzten Nadeln. Es löst sich ziemlich schwer in heißem Alkohol, dagegen ziemlich leicht in warmer 50-prozentiger Essigsäure. Ebenso wie Tyrosin bildet es sowohl mit Salzsäure wie Alkalien Salze. Die Millonsche Probe zeigt es nicht; daraus geht hervor, daß die Phenolgruppe verändert ist. Das entsprechende *O*-[β -Naphthalinsulfo]-*l*-tyrosin ist bereits von E. Abderhalden und C. Funk¹⁾ in Form des salzsauren Salzes und des Esters isoliert worden. Sie erhielten es durch Hydrolyse des Di-[β -naphthalinsulfo]-Derivats von Glycyl-*l*-tyrosin. Zweifellos ist der neue Weg für die Bereitung dieser Körper viel bequemer.

p-Toluol-sulfochlorid. Es wird leichter als die Amide angegriffen; denn die Reduktion tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, geht aber

¹⁾ H. 64, 442 [1910].

wegen der geringen Löslichkeit des Chlorids nur langsam vorwärts. Als 3 g Chlorid mit 30 ccm Jodwasserstoff und 5 g Jodphosphonium im geschlossenen Rohr unter Schütteln auf 50—55° erwärmt wurden, war die Reaktion nach 20 Min. beendet. Das in großer Menge entstandene Mercaptan (Thio-kresol) schmolz bei 43—44°.

Benzoesäure-sulfinid (Saccharin). 2 g wurden mit 20 ccm genau entfärbtem Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt. Das Saccharin löste sich allmählich und die Flüssigkeit war schließlich dunkelbraun gefärbt. Beim Abkühlen fiel Jodammonium aus. Die Menge des freien Jods wurde nach dem Verdünnen mit Wasser und teilweiser Abstumpfung der Säure mit Thiosulfat titriert. Sie betrug nur 0.06 g, während 8.3 g entstehen müßten, wenn glatte Umwandlung in Thiosalicylsäure stattfände. Man ersieht daraus, daß die Reduktion des Saccharins durch den Jodwasserstoff nur in ganz untergeordnetem Maße vor sich geht.

p-Toluol-sulfosäure und ihr Äthylester. Die freie Säure löst sich in warmer Jodwasserstoffsäure ohne Braunfärbung und krystallisiert bei guter Kühlung wieder aus. Der Ester erfährt unter den gleichen Bedingungen einfache Verseifung. Als 2 g Äthylester mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (1.96) allmählich erwärmt wurden, schmolz er, färbte sich vorübergehend dunkel und löste sich bei höherer Temperatur zum größten Teil. Nach einstündigem Erhitzen auf 100° war die durch wenig Öl getrübte Flüssigkeit nur schwach rotbraun gefärbt. Beim Erkalten fiel die *p*-Toluolsulfosäure als dicker Krystallbrei aus, der abgesaugt, mit konzentriertem Jodwasserstoff gewaschen und im Vakuum über Natronkalk getrocknet wurde. Ausbeute 1.3 g. Das Präparat schmolz von 105—107° genau so wie käufliche *p*-Toluolsulfosäure nach dem Umkrystallisieren aus heißer, rauchender Salzsäure und zeigte auch in der Löslichkeit oder Krystallform die größte Ähnlichkeit mit dieser. Die jodwasserstoffsäure Lösung zeigte nach dem Verdünnen mit Wasser geringe Trübung und schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Ob das von einer Verunreinigung des Esters herrührte, oder ob doch in geringem Maße Reduktion desselben stattgefunden hatte, ließ sich nicht entscheiden.

Benzyl-sulfonsäure: Eine Lösung von 3 g in 30 ccm farblosem Jodwasserstoff war nach einstündigem Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr nur schwach gelb gefärbt.

Benzyl-sulfamid: Eine kalt bereitete Lösung von 5 g Amid in 25 ccm Jodwasserstoffsäure wurde nach Zusatz von 7 g Jodphosphonium im geschlossenen Rohr erwärmt. Schon bei 60° Badtemperatur begann die Braunfärbung. Die Temperatur wurde auf 85—90° gesteigert und durch häufiges Umschütteln für fortdauernde Entfernung des freien Jods gesorgt. Hierbei fand bald die Abscheidung eines Öles statt. Nach etwa 45 Minuten war die Reaktion fast beendet und ein Teil des abgespaltenen Ammoniaks als Jodammonium ausgeschieden. Nun wurde noch 30 Minuten auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres war mäßiger Druck und starker Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, das Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl bei 11 mm destilliert. Bei 97—98° gingen 2.7 g eines schwach gelblichen Öls über, das die Eigen-

schaften des Benzyljodids zeigte. Es enthielt viel Jod, roch sehr stechend, war unlöslich in verdünnten Alkalien und erstarrte bei mäßiger Abkühlung krystallinisch. Neben Benzyljodid waren in verhältnismäßig kleiner Menge höher siedende Produkte entstanden. Benzylmercaptan, dessen Bildung man erwarten konnte, wurde bisher nicht isoliert und ist sicherlich in größerer Menge nicht vorhanden gewesen.

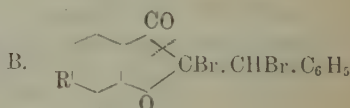
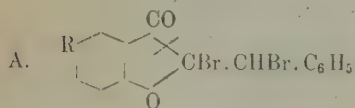
Benzamid: 3 g Benzamid wurden mit 25 ccm genau entfärbter Jodwasserstoffsäure im Rohr eine Stunde auf 100° erwärmt. Das anfänglich entstehende, in der Kälte ziemlich schwer lösliche Hydrojodid ging in der Wärme rasch in Lösung und zum Schluß war die Flüssigkeit nur schwach braun gefärbt, so daß nur eine spurenweise Reduktion anzunehmen war. Der größere Teil des Benzamids war nach dieser Zeit noch unverändert, so daß beim Abkühlen wieder Krystallisation erfolgte. Isoliert wurden, in reinem Zustand 1.5 g Benzamid, außerdem 0.55 g Benzoesäure und Ammoniak.

Bei diesen Versuchen habe ich mich der Hilfe des Hrn. Dr. Max Bergmann erfreut, wofür ich ihm auch hier herzlichen Dank sage.

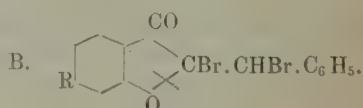
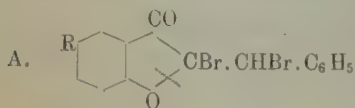
Berichtigung.

Jahrg. 47, Heft 18, S. 3305:

In den Formeln.



ist die punktierte Linie folgendermaßen zu verschieben:



Sitzung vom 25. Januar 1915.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 11. Januar wird genehmigt.

Hierauf macht der Vorsitzende folgende Mitteilung:

Leider hat sich wiederum die Zahl unserer im Kampf für das Vaterland gefallenen Mitglieder vermehrt; es wurden uns noch die folgenden Namen gemeldet:

Dr. W. Benthaus, Dillenburg,
Dr. F. Bulle, Göttingen,
Dr. A. Erben, Raguhn,
Gustav Krafft, München,
Dr. H. Pollak, Berlin (Ritter des eisernen Kreuzes).

Die Anwesenden erheben sich zur Ehrung der Gefallenen von ihren Sitzen.

Neuerdings erhielten von unseren Mitgliedern das eiserne Kreuz (vergl. S. 6):

Dr. B. Beckmann, Berlin; Prof. Dr. E. Fromm, Freiburg i. Br.; Dr. H. Haakh, Dessau; Dr. I. Petersen, Berlin-Lankwitz; Dr. A. Sapper, Ludwigshafen; Freih. Dr. v. Schroetter, Kruppamühle.

Der Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen (AEF) hat in der letzten Zeit folgende Drucksachen herausgegeben:

1. Formelzeichen des AEF in Plakatform. Das Blatt von 60×78 cm Größe enthält die Formelzeichen der 1. Liste (vergl. Ber. 47, 2117 [1914]). Es kostet 25 Pf., Verpackung und Versand für 1 oder 2 Exemplare 35, für 3 oder 4 Exemplare 45 Pf.

2. Sätze und Zeichen des AEF in Taschenformat. Das Blatt von 18×18 cm Größe, einmal zusammenzulegen, enthält die Sätze, Einheits- und Formelzeichen, welche bis jetzt vom AEF festgestellt

worden sind. Preis 3 Pf. für das Stück bei Bezug von mindestens 10 Stück.

3. Verhandlungen des Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen in den Jahren 1907—1914. Herausgegeben im Auftrage des AEF von Dr. Karl Strecker. 40 S. in 8°. Verlag von Julius Springer, Berlin. Preis 1.20 Mk.

Nr. 1 und 2 sind von der Geschäftsstelle des Elektrotechnischen Vereins (Berlin SW. 11, Königgrätzer Str. 106) zu beziehen.

Als ordentliche Mitglieder treten der Gesellschaft wieder bei die HHrn.:

Sulzberger, Dr. N., Berlin,

Kelber, J., Colmar i. E.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Rühling, Dr. Karl, Keplerstr. 7, Stuttgart (durch W. Küster und H. Bauer);

Frl. Holtz, Hanna, Neugasse 30, Jena
Hr. Bauer, Walter, Johannisplatz 30, W. Schneider);

Frl. Rund, Charl., Ansbacher Str. 26, Berlin W. 50 (durch H. Leuchs und E. Benary);

Hr. Dubsky, Priv.-Doz. Dr. J. V., Zeppelinstr. 30, Zürich (durch A. Werner und I. Lifschitz);

Kather, Berthold, Reitstallstr. 5, Göttingen (durch C. Mannich und W. Borsche);

» Scharf, Dr. Fritz, Nürnberger Str. 48, Leipzig (durch B. Rassow und P. F. Schmidt),

» Frenzel, Prof. Dr. C., Deutsche technische Hochschule, Brünn (durch F. Oppenheim und F. Mylius);

» Kunder, Hermann, Rutsburgerstr. 10, Erlangen (durch M. Busch und H. Apitzsch).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

661. Meyer, V., Jacobson P., Lehrbuch der organischen Chemie. Herausgegeben von P. Jacobson. II. Bd., 3. Teil: Heterocyclische Verbindungen. 1. Abteil. 1. und 2. Auflage. Leipzig 1915.

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

W. Marckwald, A. Lewandowsky und K. Raensch: Über physikalisch-chemische Methoden zur Kennzeichnung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole. — Vorgetragen von Hrn. W. Marckwald.

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

15. E. Wedekind und C. Horst: Die Magnetisierbarkeit der Oxyde des Mangans, Chroms, Urans, Molybdäns und Wolframs ¹⁾.

[Aus der Anorg. Abteil. des Chem. Instituts der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 9. Januar 1915.)

Vor einiger Zeit wurde über die Magnetisierbarkeit von einfachen Verbindungen des Vanadiums und des Titans berichtet²⁾. Abgesehen von dem Einfluß, den die Stellung dieser Elemente im periodischen System hat, ergaben sich einige andere Regelmäßigkeiten, unter welchen die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Wertigkeit des Metalles in der betreffenden Verbindung von Wichtigkeit war: bei denjenigen Sauerstoffverbindungen, welche auf eine bestimmte einheitliche Valenzstufe zurückzuführen sind, nimmt die Magnetisierbarkeit mit sinkender Wertigkeit zu. Das Maximum der Suszeptibilität wird aber in den salzartigen Zwischenoxyden erreicht, für welche unter den ferromagnetischen Metallen der Magneteisenstein Fe_3O_4 das bekannteste Beispiel ist; beim Titan, das entsprechend seiner Stellung in der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems am schwächsten latent magnetisch erscheint, ist das Analogon hierzu das von Wedekind und Hausknecht untersuchte Oxyd Ti_3O_5 , dem die Formel $\text{O} = \text{Ti} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} = \text{O}$ mit drei- und vierwertigem Titan zugeschrieben wurde.

¹⁾ Magnetochemische Untersuchungen, 7. Mitteilung; letzte Mitteilung, B. 46, 3763 ff. [1913].

²⁾ E. Wedekind und C. Horst, B. 45, 270 [1912] und E. Wedekind und P. Hausknecht, B. 46, 3763 [1913].

Im Folgenden soll nun zunächst gezeigt werden, daß bei den einfachen Sauerstoff- bzw. Schwefelverbindungen des Mangans und Chroms dieselben Regelmäßigkeiten vorhanden sind. Untersucht wurden von Mangan-Verbindungen das Oxydul MnO , das Sesquioxid Mn_2O_3 , das Dioxyd MnO_2 , das Oxyd Mn_3O_4 , Bariummanganat und Kaliumpermanganat, von Chrom-Verbindungen das Sesquioxid, das Trioxyd, das Zwischenoxyd Cr_5O_9 , das Sulfür CrS , das Sesquisulfid Cr_2S_3 und das Sulfürsulfid Cr_3S_4 .

Die Mehrzahl dieser Verbindungen ist längst bekannt und leicht rein darzustellen. Neue Erfahrungen, die wir mit einigen weniger leicht zugänglichen Stoffen gemacht haben, sind die folgenden:

Barium-manganat.

Eine mäßig konzentrierte Permanganatlösung wird zunächst mit überschüssigem Barytwasser und dann in der Kälte vorsichtig unter stetem Umschütteln so lange mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach rosa gefärbt ist. Der entstandene dunkel gefärbte Niederschlag wird wiederholt durch Dekantation mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Analyse ergab stimmende Zahlen für Mangan, für Barium dagegen ein kleines Defizit. Ein ganz reines Barium-manganat darzustellen, gelang nicht.

Chromo-sulfid, CrS ,

wurde durch Erhitzen des Sesquisulfides im Wasserstoffstrom erhalten. Die völlige Umsetzung erfordert ca. 12 Stunden und möglichst hohe Temperatur. Chromsulfür bildet ein graues Pulver vom spezifischen Gewicht 3.909 bei 14° .

0.3220 g Sbst.: 0.3041 g Cr_2O_3 , 0.9288 g BaSO_4 .

CrS. Ber. Cr 61.82, S 38.40.

Gef. » 62.68, » 38.14.

Chrom-sulfür-sulfid, Cr_3S_4 ,

wurde aus Chromsulfid und Schwefel durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom gewonnen, die Temperatur wurde dabei langsam auf Rotglut gebracht¹⁾. Nach dem Erkalten wurde der überschüssige Schwefel mittels Schwefelkohlenstoffs entfernt. Chrom-sulfür-sulfid ist ein schwarzes Pulver vom spezifischen Gewicht 3.538 bei 14° .

0.3428 g Sbst.: 0.1036 g Cr_2O_3 , 1.0997 g BaSO_4 .

Cr_3S_4 . Ber. Cr 54.94, S 45.06.

Gef. » 55.01, » 45.43.

¹⁾ Vergl. Gröger, Ber. Wiener Akad. 81, 531.

Die magnetischen Messungen wurden in der früher angegebenen¹⁾ Weise mit Hilfe der magnetischen Wage ausgeführt.

Manganverbindungen.

Mangano-oxyd, MnO .

$$t = 14.8^\circ \quad d = 4.726$$

$$s = 2.0672 \quad \rho = 1.258$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
3	0.0800	0.0180	56.49
4	0.1300	0.0289	55.83

$$\chi \text{ im Mittel} = + 56.16 \cdot 10^{-6}.$$

Mn_2O_3 .

$$t = 13.5^\circ \quad d = 4.325$$

$$s = 0.9734 \quad \rho = 0.5928$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
4	0.0463	0.0289	42.24
5	0.0700	0.0445	41.97
6	0.0950	0.0600	41.77

$$\chi \text{ im Mittel} = + 41.99 \cdot 10^{-6}.$$

Mn_3O_4 .

$$t = 15.5^\circ \quad d = 4.700$$

$$s = 1.0511 \quad \rho = 0.6401$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
5	0.120	0.0445	65.25
6	0.160	0.0600	65.76

$$\chi \text{ im Mittel} = + 65.5 \cdot 10^{-6}.$$

Mangan-dioxyd, MnO_2 .

$$t = 14^\circ \quad d = 4.800$$

$$s = 0.9004 \quad \rho = 0.5483$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
6	0.0969	0.0600	46.58
7	0.1238	0.0784	45.54
8	0.1512	0.0932	46.79

$$\chi \text{ im Mittel} = + 46.58 \cdot 10^{-6}.$$

Mangano-sulfid.

$$t = 10^\circ \quad d = 3.550$$

$$s = 1.9568 \quad \rho = 0.1191$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
3	0.0600	0.0180	44.23
4	0.0980	0.0289	44.42

$$\chi \text{ im Mittel} = + 44.32 \cdot 10^{-6}.$$

¹⁾ B. 45, 264 [1912].

Kalium-permanganat.

$$t = 10.30 \quad d = 2.710$$

$$s = 1.6186 \quad \rho = 0.9848$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0019	0.0180	0.18

Barium-manganat.

$$\rho = 0.982$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0522	0.0921	10.1

Chrom-sesquioxyd.

$$t = 16^{\circ} \quad d = 5.21$$

$$s = 1.9542 \quad \rho = 0.119$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
6	0.1184	0.0600	26.22
7	0.1524	0.0784	25.82
8	0.1814	0.0932	25.86

$$\chi \text{ im Mittel} = + 25.97 \cdot 10^{-6}.$$

Chrom-trioxyd, CrO_3 .

$$t = 15^{\circ} \quad d = 2.70$$

$$s = 1.9395 \quad \rho = 1.181$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
7	0.0040	0.0784	0.6923
8	0.0056	0.0932	0.8136

$$\chi \text{ im Mittel} = + 0.75 \cdot 10^{-6}.$$

Chromo-sulfid, CrS .

$$t = 19.5^{\circ} \quad d = 3.90$$

$$s = 1.4302 \quad \rho = 0.871$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
5	0.0905	0.0445	28.12
6	0.1250	0.0600	28.69

$$\chi \text{ im Mittel} = + 28.4 \cdot 10^{-6}.$$

Chromi-sulfid, Cr_2S_3 .

$$t = 17.7^{\circ} \quad d = 3.77$$

$$s = 0.9124 \quad \rho = 0.5557$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
7	0.0648	0.0784	23.09
8	0.0756	0.0932	23.47

$$\chi \text{ im Mittel} = + 23.28 \cdot 10^{-6}.$$

Chrom-sulfür-sulfid, Cr_2S_4 .

$$\begin{aligned} t &= 15.5^\circ & d &= 3.53 \\ s &= 0.9938 & e &= 0.6052 \end{aligned}$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
6	0.1176	0.0932	33.61
7	0.1000	0.0784	33.32
8	0.1176	0.0932	32.96

$$\chi \text{ im Mittel} = + 33.26 \cdot 10^{-6}.$$

 $\text{Cr}^{\text{V}}\text{OCl}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl}.$

$$\begin{aligned} t &= 16^\circ & d &= 1.790 \\ s &= 0.709 & e &= 0.4318 \end{aligned}$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
6	0.0100	0.0600	6.10
7	0.0125	0.0784	5.99
8	0.0164	0.0932	6.45

$$\chi \text{ im Mittel} = + 6.18 \cdot 10^{-6}.$$

Diskussion der erhaltenen Zahlen: Die Magnetisierbarkeit der Manganoxyde hat viel Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Oxyde des Vanadiums bzw. Titans. Von den Oxyden, die einer bestimmten Valenzstufe entsprechen, MnO und MnO_2 (Mn_2O_7 konnte seiner Unbeständigkeit halber nicht untersucht werden), ist ersteres etwas stärker magnetisch als das Dioxyd; daß die Suszeptibilität mit steigender Wertigkeit abnimmt, zeigen die Zahlen für Barium-manganat und Kalium-permanganat (der Einfluß des Bariums bzw. Kaliums kommt hier nicht in Betracht, da sie als paramagnetische Stoffe nur im entgegengesetzten Sinne wirken können).

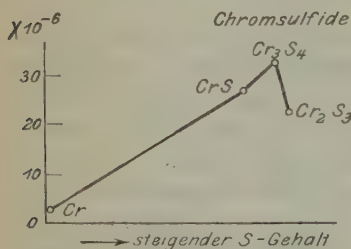
Am stärksten magnetisch scheint das »gemischte« Oxyd Mn_2O_4 zu sein; tatsächlich hat es als Manganosalz der orthomanganigen Säure Salzcharakter und entspricht somit dem Ferriferrooxyd Fe_3O_4 und dem Oxyd Ti_3O_5 . Das Oxyd Mn_2O_3 , das aus rein chemischen Gründen nicht als Sesquioxyd, sondern auch als Salz, und zwar als Mangano-metamanganit aufgefaßt wird, ist auffallenderweise schwächer magnetisch¹⁾ als die übrigen Oxyde.

Von Chromoxyden, die einer bestimmten Wertigkeitsstufe entsprechen, wurden untersucht das Sesquioxyd und das Trioxyd (das

¹⁾ Präparate verschiedener Darstellung ergeben oft abweichende Zahlen, so daß über die Einheitlichkeit dieses Oxydes Zweifel bestehen. Auch für das Oxyd Mn_3O_4 liegen verschiedene Werte vor (vergl. Feytis, C. r. **152**, 79, 708 [1911]).

Chromoxyd ist nicht mit Sicherheit bekannt¹⁾ und das Dioxyd²⁾ ist zur Untersuchung nicht geeignet). Während das Chrom selbst nach Honda³⁾ eine Suszeptibilität von $+3.75 \cdot 10^{-6}$ zeigt, hat das Oxyd des dreiwertigen Metalles eine solche von $+25.97 \cdot 10^{-6}$, um im sechswertigen Zustande auf $+0.75 \cdot 10^{-6}$ zu sinken. Das bis jetzt unbekannte Oxyd des fünfwertigen Metalles müßte dazwischen liegen; durch Arbeiten von R. F. Weinland⁴⁾ sind Abkömmlinge dieser Oxydationsstufe bekannt geworden: die untersuchte Verbindung CrOCl_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HCl hat eine Suszeptibilität⁵⁾ von $6.2 \cdot 10^{-6}$.

In den ferromagnetischen salzartigen Oxyden $\text{Cr}_5\text{O}_9(2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3)$ und $\text{Cr}_4\text{O}_9(\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{CrO}_3)$ ⁶⁾, die etwa 3000-mal stärker magnetisch sind als Chromtrioxyd, hat man ein besonders auffallendes Beispiel für die mehrfach erwähnte Regel, die sich auch bei den Chromsulfiden bewährt hat. Bei den bekannten Sulfiden CrS und Cr_2S_3 nimmt die Suszeptibilität mit steigender Wertigkeit ab, also abweichend von dem Verhalten der Vanadinsulfide, deren Magneti-



sierbarkeit mit steigender Wertigkeit zunimmt. Das Sulfürsulfid Cr_3S_4 hat die höchste Suszeptibilität, entsprechend dem salzartigen Charakter, welchen man diesem Sulfid als einer Verbindung von CrS mit Cr_2S_3 zuschreiben kann. Dies Verhalten kommt am besten durch das nebenstehende Diagramm zum Ausdruck.

Oxyde des Urans, Molybdäns und Wolframs.

Die verhältnismäßig starke Magnetisierbarkeit gewisser Chromverbindungen legte den Gedanken nahe, auch die übrigen sechswerti-

¹⁾ Einen Anhaltspunkt, daß auch hier die Reihenfolge dieselbe ist, wie bei den Vanadinoxiden, geben die schon längst bekannten Beobachtungen über gelöste Chromo- bzw. Chromsalze, von denen erstere stärker magnetisch sind als letztere (vergl. Quincke, W. **24**, 347 [1885]). Ebenso ist es bei gelösten Mangano- und Manganisalen; erstere erwiesen sich als stärker magnetisch (vergl. R. H. Weber, W. [4] **19**, 1056).

²⁾ Vergl. Manchot, B. **39**, 3512 [1906].

³⁾ Vergl. W. [4] **32**, 1044 [1910].

⁴⁾ Vergl. B. **38**, 3784 [1905]; **39**, 4042 [1906].

⁵⁾ Chlor hat durchweg einen paramagnetischen Einfluß, der aber durch den diamagnetischen Charakter der organischen Komponente aufgehoben sein dürfte.

⁶⁾ F. Wöhler, A. **111**, 117 [1859]; Geuther, A. **118**, 62 [1861]; Shukow, C. r. **146**, 1396 [1908].

gen Metalle der sechsten Gruppe des periodischen Systems zu untersuchen. Die Elemente selbst sind paramagnetisch, allerdings so schwach, daß wenig Aussicht vorhanden war, bei den Oxyden ähnliche Regelmäßigkeiten ausgeprägt zu finden, wie bei den Oxyden und Sulfiden des Vanadiums, Mangans, Chroms¹⁾ usw.

Das Uranmetall hat nach Honda²⁾ eine paramagnetische Suszeptibilität von $+0.9 \cdot 10^{-6}$. Für die normalen Oxyde des vier- bzw. sechswertigen Urans fanden wir folgende Zahlen:

Uran-dioxyd, UO_2 .

	$t = 17^\circ$	$d = 10.15$	
	$s = 1.4092$	$e = 0.8582$	
Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
6	0.0236	0.060	7.27
8	0.0329	0.0932	7.75
χ im Mittel $= +7.51 \cdot 10^{-6}$.			

Uran-trioxyd, UO_3 .

	$t = 15.8^\circ$	$d = 5.92$	
	$s = 2.0688$	$e = 1.26$	
Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
7	0.0067	0.0784	1.07
8	0.0081	0.0932	1.09
χ im Mittel $= 1.08 \cdot 10^{-6}$.			

Danach sind die beiden Oxyde stärker magnetisch als das Metall, auch ist entsprechend der früher aufgestellten Regel eine deutliche Zunahme der Suszeptibilität mit sinkender Wertigkeit zu konstatieren. In dem gemischten Oxyd U_3O_8 bleibt hingegen die erwartete weitere Steigerung der Magnetisierbarkeit aus, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

Uran-oxyd, U_3O_8 .

	$t = 15^\circ$	$d = 7.193$	
	$s = 3.6312$	$e = 2.212$	
Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
6	0.0076	0.0600	0.909
7	0.0100	0.0784	0.916
8	0.0132	0.0932	1.016
χ im Mittel $= +0.95 \cdot 10^{-6}$.			

¹⁾ Abgesehen von den in dieser Arbeit besprochenen Oxyden sind relativ stark paramagnetisch das wasserfreie Chlorid, das Nitrid CrN und das Borid CrB .

²⁾ Vergl. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911, S. 76.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Oxyden des Molybdäns und Wolframs, wie die folgenden Messungen zeigen:

Molybdän-dioxyd, MoO_2 .

$$\begin{aligned} t &= 19.5^\circ & d &= 4.5164 \\ s &= 4.5164 & \varrho &= 2.750 \end{aligned}$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
7	0.0043	0.0784	0.319
8	0.0056	0.0932	0.349

$$\chi \text{ im Mittel} = +0.33 \cdot 10^{-6}.$$

Molybdän-trioxyd, MoO_3 .

$$\begin{aligned} t &= 19.5^\circ & d &= 4.50 \\ s &= 3.1219 & \varrho &= 1.945 \end{aligned}$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0010	0.0932	0.876

Molybdänblau, Mo_3O_8 .

$$\begin{aligned} t &= 15.5^\circ & s &= 2.825 & \varrho &= 1.720 \end{aligned}$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.003	0.0932	0.296

Wolfram-trioxyd, WO_3 .

$$\begin{aligned} t &= 15^\circ & d &= 6.30 \\ s &= 3.8528 & \varrho &= 2.346 \end{aligned}$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0014	0.0932	0.808

Blaues Wolfram-oxyd.

$$\begin{aligned} t &= 15^\circ & s &= 4.0598 & \varrho &= 2.472 \end{aligned}$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0011	0.0932	0.755

Hieraus ergibt sich, daß im Gegensatz zum Chrom die sechswertigen Metalle Uran, Molybdän und Wolfram keinen merklichen latenten Magnetismus zeigen; lediglich das Urandioxyd hat eine Suszeptibilität, die mit derjenigen mancher Chrom-, Vanadin- und Titan-Verbindungen vergleichbar ist. Für den latenten Magnetismus des Chroms kommt also lediglich die Stellung in der horizontalen Reihe des periodischen Systems in Betracht; die in der vertikalen Reihe benachbarten Elemente zeigen nach dieser Richtung kaum Analogien.

Über magnetochemische Regelmäßigkeiten anderer Art soll später in Gemeinschaft mit P. Hausknecht berichtet werden.

16. Emil Abderhalden und Egon Eichwald:

Darstellung von optisch-aktiver Dibrom-propionsäure. Konfiguration der optisch-aktiven Glycerin-Derivate. Ihre Beziehung zur Glycerinsäure.

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 13. Januar 1915.)

Nach der Synthese der optisch-aktiven Halogenhydrine¹⁾, sowie des Amino-glycerins war es, abgesehen von der Fortführung der Synthese von optisch-aktiven Fetten, unsere Absicht, durch Oxydation von Derivaten der Alkoholstufe solche der Aldehyd- und Säurestufe zu gewinnen. Es gelang uns leicht, die bisher unbekannte optisch-aktive Dibrom-propionsäure darzustellen. Auch haben wir bereits aus dem aktiven²⁾ Dibromhydrin ein Öl dargestellt, das nicht unerhebliche Mengen von Aldehyd, offenbar Dibrom-propionaldehyd, enthält. Inzwischen hat A. Wohl³⁾ in Verbindung mit F. Mombert, dessen letzte Publikation auf diesem Gebiete 7 Jahre zurückliegt, die Darstellung von optisch-aktivem *d*- und *l*-Glycerinaldehyd mitgeteilt, so daß es nur eine Frage der bequemen Zugänglichkeit ist, ob es uns gelingt, durch Oxydation von den Hydrinen aus ebenfalls zu dieser Verbindung zu gelangen.

Unser nächstes Ziel war ein anderes. Es betraf den synthetischen Übergang vom Drei-Kohlenstoff- zum Vier-Kohlenstoff-System. Neuberg und Neimann⁴⁾ haben 1905 von der Aldehydo-glycerinsäure ausgehend, ohne befriedigende Ergebnisse zu erhalten, dieses Problem zu lösen versucht. Dann hat Karl Freudenberg⁴⁾ durch Abbau aus dem *l*-Malamid mittels Broms und Alkalis das *l*-Isoserin gewonnen und so zum ersten Male einwandfrei die Beziehungen zwischen diesen Verbindungen der Vier- resp. Drei-Kohlenstoffreihe festgelegt. Es scheint uns indessen, daß eine Bestätigung durch den umgekehrten Weg, die Synthese, sehr wünschenswert ist. Obwohl nun unsere hierauf bezüglichen Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind, sehen wir uns, um in dieser Frage unsere Unabhängigkeit zu bewahren, bereits jetzt zur Veröffentlichung veranlaßt.

Als synthetischen Übergang vom Drei-Kohlenstoff- zum Vier-Kohlenstoff-System hat man bisher nur die Cyanhydrin-Synthese ins Auge gefaßt. Durch die Darstellung der aktiven Glycid-Verbindungen ist jedoch die Additionsfähigkeit dieser Substanzen ebensogut verwendbar. Vom Epichlorhydrin, sowie vom Epihydrinalkohol aus führen

¹⁾ B. 47, 2880 [1914].

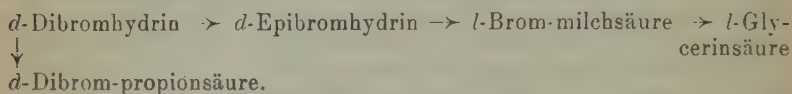
²⁾ B. 47, 3346 [1914].

³⁾ H. 44, 134 [1905].

⁴⁾ B. 47, 2027 [1914].

Wege zur β, γ -Dioxy-buttersäure. Von der Glycidsäure aus muß die Äpfelsäure erreichbar sein. Mit ihrer Gewinnung sind wir noch beschäftigt und glauben, daß diese Methode, in Verbindung mit der von Wohl geplanten Synthese vom Glycerinaldehyd aus, geeignet ist, die gesuchten Beziehungen allseitig aufzuhellen.

Eine andere, uns interessierende Frage betrifft die Konfiguration der Halogenhydrine, durch deren Aufklärung auch die der Fette gegeben ist. Wir haben sie durch Oxydation des Epibromhydrins zur Brom-milchsäure festgelegt. Es ergibt sich, daß dem *d*-Epibromhydrin die *l*-Brom-milchsäure entspricht. Nun hat Freudenberg die aktiven Brom-milchsäuren mittels Morphins und Brucins gewonnen und die *l*-Brom-milchsäure zur *l*-Glycerinsäure in Beziehung gesetzt. Es ergibt sich also folgendes System:



Um noch den letzten Einwand zu widerlegen, daß bei der Bildung oder Aufspaltung des Glycid-Rings eine optische Umkehrung eintritt, haben wir aus der aktiven Brom-milchsäure die aktive Glycidsäure und hieraus mittels Bromwasserstoffs wieder die aktive Brom-milchsäure darstellt. Aus *d*-Brom-milchsäure entsteht *l*-glycid-saures Kalium und wieder *d*-Brom-milchsäure. Da nun eine doppelte Umkehrung wenig wahrscheinlich ist, so sind die Beziehungen der Konfiguration dieser Verbindungen wohl eindeutig.

Experimenteller Teil.

d- und *l*-Dibrom-propionsäure.

Die Darstellung der aktiven Dibrom-propionsäure aus aktivem Dibromhydrin geschieht wie die des inaktiven Produktes durch Oxydation mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.40. Da die aktive Säure aber weniger widerstandsfähig gegen weitere Oxydation ist, so läßt man zweckmäßig die Salpetersäure statt 24 Stunden nur etwa 8 Stunden bei 50° einwirken. Alsdann verdampft man im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz und bringt den Sirup in eine Kältemischung, wo er nach einiger Zeit erstarrt. Jedoch liegt der Schmelzpunkt der aktiven Dibrom-propionsäure bedeutend tiefer als der des *i*-Produkts. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Säure flüssig, und es ist deshalb nötig, um die Säure von unverändertem Dibromhydrin, sowie andern Substanzen zu trennen, sie auf einem Kältetrichter abzunutschen. Um ganz reine Säure zu erhalten, löst man die Krystalle in soviel Wasser, daß eine bleibende Trübung entsteht, filtriert von

dem Öl durch ein Hartfilter ab und gewinnt die Säure wieder durch Ausäthern aus dem Filtrat. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt sie als dickflüssiges Öl, das in einer Kältemischung zu langen, glänzenden Nadeln erstarrt.

0.1565 g, mit alkohol. KOH verseift. Zugesezt 20 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. Zurücktitiert 6.50 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan.

Ber. Br 68.97. Gef. Br 69.01.

Optische Konstanten.

d-Dibrom-propionsäure. Aus *d*-Dibromhydrin von $[\alpha]_D^{180}$ in Sbst. = + 11.85° ergab sich eine *d*-Dibrom-propionsäure von $[\alpha]_D^{180}$ = + 13.76° in H₂O.

0.1764 g Sbst. zu 3.0572 g H₂O gelöst. α (1-dm-Rohr) = + 0.82°. Spez. Gew. 1.0325. $[\alpha]_D^{180}$ = + 13.76°. In Alkohol ist $[\alpha]_D$ = + 6.42°. — 0.1797 g zu 2.4029 g Alkohol. α (1-dm-Rohr) = + 0.40°. Spez. Gew. 0.8326. $[\alpha]_D^{180}$ = + 6.42°.

l-Dibrom-propionsäure. Aus *l*-Dibromhydrin von $[\alpha]_D^{180}$ in Sbst. = — 1.7° ergab sich eine *l*-Dibrom-propionsäure von $[\alpha]_D$ = — 2.36° in Wasser.

0.1640 g zu 2.956 g H₂O gelöst. α (1-dm-Rohr) = — 0.14°. Spez. Gew. 1.0320. $[\alpha]_D^{180}$ = — 2.44°.

d-Dibrom-propionsäure-äthylester.

Zur Charakterisierung der *d*-Dibrom-propionsäure haben wir den Äthylester dargestellt.

1 g *d*-Dibrom-propionsäure wird mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm absolutem Alkohol 4 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird Wasser zugefügt, ausgeäthert, der Äther mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und dann abdestilliert. Man erhitzt den Ester einige Zeit bei 60° im Vakuum, um ihn analysenrein zu erhalten.

0.2202 g verseift. Zugesezt 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat. Verbraucht 3.05 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan.

C₅H₈O₂Br₂. Ber. Br 61.54. Gef. Br 61.58.

$[\alpha]_D^{180}$ = + 9.77° in Alkohol. 0.2740 g zu 2.5290 g Alkohol gelöst. Spez. Gew. 0.8410. α (1-dm-Rohr) = + 0.89°.

Oxydation von *d*-Epibromhydrin zu *l*-Brom-milchsäure.

Man führt die Oxydation nach der von E. Fischer für die Oxydation von Epichlorhydrin zu Chlor-milchsäure¹⁾ gegebenen Vorschrift aus, indem man je 1 g Epibromhydrin in 4 g 38-proz. Salpetersäure unter guter Kühlung einfließen läßt und $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasser-

¹⁾ E. Fischer und H. Leuchs, B. 35, 3787 [1902].

bade erhitzt. Dann äthert man aus, verdampft den Äther und trocknet im Vakuum längere Zeit bei 60°. Die so gewonnene aktive Brommilchsäure krystallisiert schwerer als die *i*-Säure, auch sind die Ausbeuten erheblich schlechter, wahrscheinlich weil, wie bei der aktiven Dibrom-propionsäure, infolge der leichteren Löslichkeit die Oxydation unter Zerstörung des Moleküls weitergeht.

Aus *d*-Epibromhydrin $[\alpha]_D$ in Subst. = +15.48° wurde eine *l*-Brommilchsäure von $[\alpha]_D$ in Alkohol = -2.91° erhalten.

0.3828 g zu 2.7340 g Alkohol α (1-dm-Rohr) = -0.35°. Spez. Gew. 0.8581.

Zum Vergleich führen wir die Drehung einer nach Freudenberg mittels Morphins dargestellten *d*- und *l*-Brommilchsäure an, gemessen in Alkohol.

$[\alpha]_D^{180} = -4.91^\circ$. 0.2490 g zu 2.225 g Alkohol. Spez. Gew. 0.8563. α (1-dm-Rohr) = -0.47°. - $[\alpha]_D^{180} = +4.73^\circ$. 0.1370 g zu 1.3230 g Alkohol. Spez. Gew. 0.8565. α (1-dm-Rohr) = +0.42°.

Es enthält also die aus *d*-Epibromhydrin dargestellte *l*-Brommilchsäure etwa 40 % Racemkörper. Wie bereits früher mitgeteilt, ist es wahrscheinlich, daß bei der Darstellung des Epibromhydrins aus Dibromhydrin teilweise Racemisierung eintritt, gewiß jedoch auch bei der heftig verlaufenden Oxydation des Epibromhydrins zur Brommilchsäure.



Nach der von Freudenberg neu ausgearbeiteten Darstellungsmethode des glycidsauren Kaliums aus Brommilchsäure haben wir die aktiven glycidsauren Kaliumsalze dargestellt. Man muß jedoch, um erhebliche Racemisierung zu vermeiden, bei der Abspaltung von HBr mittels alkoholischer Kalilauge stark kühlen.

Aus *d*-Brommilchsäure $[\alpha]_D$ (Alkohol) = +4.73° erhielten wir ein *l*-glycidsaures Kalium von $[\alpha]_D^{180} = -11.70^\circ$ in Wasser.

0.1018 g zu 1.5815 g H₂O. Spez. Gew. 1.0330. α (1-dm-Rohr) = -0.78°.

Aus *l*-Brommilchsäure $[\alpha]_D = -4.91^\circ$ erhielten wir durch sorgfältigere Kühlung ein *d*-glycidsaures Kalium von $[\alpha]_D^{180} = +30.16^\circ$ in H₂O.

0.1055 g zu 1.6222 g H₂O. Spez. Gew. 1.030. α (1-dm-Rohr) = +2.02°.

d-Brommilchsäure aus *l*-glycidsaurem Kalium.

Da es sich hierbei nur um einen qualitativen Versuch handelte, so benutzten wir ein uns in größeren Mengen zur Verfügung stehen-

des *l*-glycidsaures Kalium von geringer Drehung $[\alpha]_D^{180} = -0.41^\circ (\text{H}_2\text{O})$, dargestellt aus *d*-Brom-milchsäure: $[\alpha]_D^{180} (\text{Alkohol}) = +0.27^\circ$. Die wieder gewonnene Brom-milchsäure hatte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = +0.19^\circ$ in Alkohol.

2.4197 g zu 4.7783 g Alkohol gelöst. Spez. Gew. 1.1333. α (1-dm-Rohr) $= +0.11^\circ$. — 0.2135 g mit alkohol. KOH verseift. Zugesetzt 20 ccm $\frac{3}{10}\text{-AgNO}_3$. Verbraucht 7.50 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan.

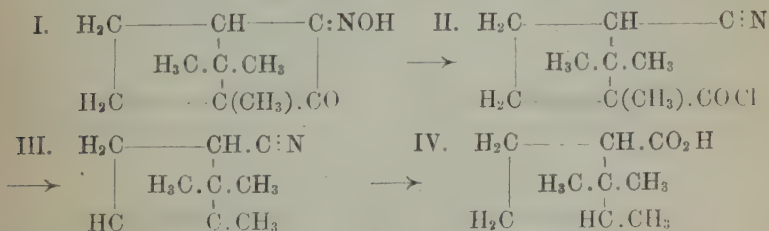
Ber. Br 47.34. Gef. Br. 46.84.

17. W. Borsche und W. Sander: Über die Umwandlung von Isonitroso-campher in Cyan-lauronsäurechlorid und Camphoceensäurenitril.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Januar 1915.)

Obgleich Isonitroso-campher (I.) bereits vor längerer Zeit von Oddo und Leonardi durch »Beckmannsche Umlagerung zweiter Art« über das Säurechlorid (II.) hinweg in verschiedene Abkömmlinge der Cyan-lauronsäure (α -Camphernitrilsäure) verwandelt worden ist¹⁾, war dieses Chlorid selbst doch bisher noch nicht in reiner Form bekannt. Wir haben es deshalb darzustellen versucht, indem wir nach dem vor kurzem von uns beschriebenen Verfahren²⁾ Isonitroso-campher mit Phosphorpentachlorid destillierten, fanden aber, daß auch auf diese Weise kein vollkommen reines Präparat erhalten wird. Ein Teil davon wird nämlich sogleich weiter verändert. Er verliert CO und HCl und gibt Camphoceensäurenitril (III.), das wir an der Hand der darüber vorliegenden Literaturangaben und durch Überführung in die ebenfalls schon bekannte Camphoceensäure (Lauronsäure) (IV.) leicht identifizieren konnten:



¹⁾ G. 26, 405; B. 29, R. 651 [1896].

²⁾ B. 47, 2815 [1914].

Die Hauptmenge des Camphoceensäurenitrils läßt sich aus dem Rohdestillat leicht herausfraktionieren, der Rest aber haftet trotz seines etwa 60° niedrigeren Kochpunktes dem unzersetzten Cyan-lauronsäurechlorid so hartnäckig an, daß er auf chemischem Wege daraus entfernt werden muß. Wir haben dazu die fragliche Fraktion bei gewöhnlicher Temperatur mit Sodalösung verseift und die Säure dann durch Thionylchlorid in reines Cyan-lauronsäurechlorid zurückverwandelt.

Experimentelles.

Isönitroso-campher und Phosphorpentachlorid.

In einem geräumigen Fraktionierkolben mit angeschmolzener Vorlage lösten wir 16.7 g Isonitroso-campher in 80—90 ccm trockenem Äther und fügten dazu allmählich 21 g Phosphorpentachlorid, indem wir die alsbald einsetzende lebhaftete Reaktion durch Wasserkühlung regulierten. Nach ihrem Ablauf unterwarfen wir den Kolbeninhalt der Destillation — solange noch Äther überging, bei gewöhnlichem, später bei vermindertem Druck. Dabei blieb im Kolben kaum ein Rückstand; das Destillat bildete eine farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit teilweise erstarrte. Durch wiederholtes Fraktionieren ließ es sich in zwei Partien zerlegen, deren Mengenverhältnis jedoch bei den einzelnen Versuchen ohne klar ersichtlichen Grund starken Schwankungen unterworfen war: eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp._{15 mm} 80—90°, die sich bei näherer Untersuchung als Camphoceensäurenitril erwies, und eine campherartige, feste Masse vom Sdp._{15 mm} 150—160°, das rohe Cyan-lauronsäurechlorid.

Cyan-lauronsäure-anilid, $C_{16}H_{20}ON_2$.

Bei der analytischen Untersuchung der höher siedenden Fraktion, in der wir Cyan-lauronsäurechlorid vermuteten, erhielten wir auch nach öfterer Rektifikation nur wenig befriedigende Resultate. Wir brachten daher zunächst, um uns über ihre Natur zu orientieren, 4 g davon in trockenem Benzol mit der gleichen Menge Anilin zusammen. Aus dem Gemisch schied sich allmählich ein weißer Niederschlag aus, der aus heißem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 198° herauskam. Es war das erwartete, von Haller und Minguin¹⁾ bereits auf anderem Wege gewonnene Cyan-lauronsäureanilid:

0.3630 g Sbst.: 0.9948 g CO_2 , 0.2590 g H_2O .

$C_{16}H_{20}ON_2$. Ber. C 74.94, H 7.88.

Gef. » 74.74, » 7.99.

¹⁾ C. 1896, II, 589.

Cyan-lauronsäurechlorid, $C_{10}H_{14}ONCl$ (II.).

Bei der Darstellung des reinen Chlorids gingen wir von reiner Cyan-lauronsäure aus. Diese verschafften wir uns, indem wir unser Rohchlorid bei Zimmertemperatur durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung verseiften¹⁾. Sie schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 150—151°.

0.2320 g Sbst.: 0.5620 g CO_2 , 0.1734 g H_2O .

$C_{10}H_{15}O_2N$. Ber. C 66.23, H 8.39.

Gef. » 66.17, » 8.38.

9 g dieser Säure kochten wir in trockenem Benzol gelöst mit 7 g Thionylchlorid am Rückflußkühler, solange noch Salzsäurenebel entwichen. Dann wurde das Benzol abgetrieben und der Rückstand bei 15 mm destilliert. Er ging von 153—155° als vollkommen farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage sofort zu einer durchscheinenden festen Masse vom Schmp. 99° erstarrte.

0.1410 g Sbst.: 0.3122 g CO_2 , 0.0930 g H_2O .

$C_{10}H_{14}ONCl$. Ber. C 60.21, H 7.08.

Gef. » 60.39, » 7.39.

Camphoceensäurenitril, $C_9H_{13}N$ (III.).

Das Rohprodukt (die Ausbeute davon stieg bei einigen Versuchen bis auf 40 % der Theorie!) enthält auch nach wiederholter Destillation noch geringe Mengen von Phosphoroxychlorid und Salzsäure, die sich aber durch kaltes Wasser leicht auswaschen lassen. Es sott nach dem Trocknen unter 15 mm Druck bei 90°²⁾.

0.1517 g Sbst.: 0.4444 g CO_2 , 0.1316 g H_2O . — 0.2016 g Sbst.: 18.4 ccm N (18°, 735 mm).

$C_9H_{13}N$. Ber. C 80.00, H 9.63, N 10.37.

Gef. » 79.89, » 9.73, » 10.20.

¹⁾ Dabei schied sich etwas Cyan-lauronsäureanhydrid aus. Es ist auf ähnliche Weise bereits von Oddo und Leonardi l. c. erhalten und auch von Haller und Minguin l. c. beschrieben worden. Wir fanden nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol seinen Schmelzpunkt etwas höher wie obige Autoren, bei 178°.

0.1664 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{20}H_{28}O_3N_2$. Ber. N 8.14. Gef. N 8.29.

²⁾ Nach Jagelki (B. 32, 1505 [1899]): Sdp. 15 mm 95—100°; nach Semmler (B. 42, 249 [1909]) Sdp. 12 mm 85—90°.

Camphoceansäurenitril, $C_9H_{15}N$.

5 g des ungesättigten Nitrils wurden mit 0.05 g Palladium-Kolloid in 50 ccm Wasser suspendiert, mit Wasserstoff gesättigt und dann mit Wasserdampf übergeblasen. Dabei verdichtete sich das Reduktionsprodukt in Kühlrohr und Vorlage als weiße, undeutlich krystallinische Masse vom Schmp. 28—30°. Es ähnelt in seinem Geruch dem Camphoceensäurenitril und ist wie dieses außerordentlich flüchtig.

0.1804 g Sbst.: 0.5200 g CO_2 , 0.1786 g H_2O .

$C_9H_{15}N$. Ber. C 78.72, H 11.08.

Gef. » 78.61, » 11.10.

Um es zur

Camphoceansäure, $C_9H_{16}O_2$ (IV.),

zu verseifen, erhitzen wir 2 g mit 10 ccm 5n-Salzsäure fünf Stunden auf 180°, nahmen die Rohsäure mit Äther auf, entzogen sie diesem durch Sodalösung und reinigten sie nach dem Wiederausfällen durch Destillation. Wir erhielten sie so wie Semmler¹⁾ als farbloses Öl, Sdp. 15 mm 136—138°.

0.1680 g Sbst.: 0.4244 g CO_2 , 0.1560 g H_2O .

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.14, H 10.38.

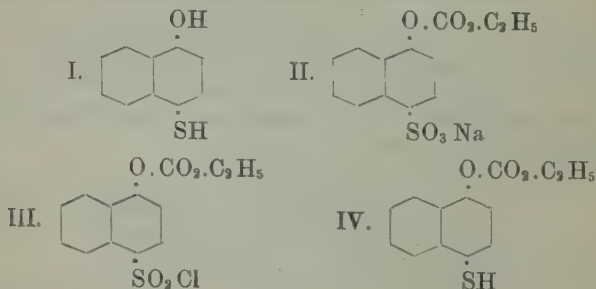
Gef. » 68.90, » 10.41.

18. Th. Zincke und J. Ruppertsberg: Über 1-Naphthol-4-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

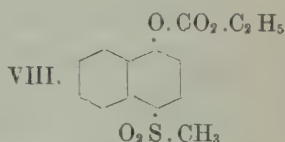
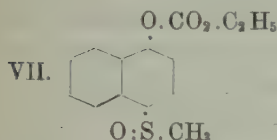
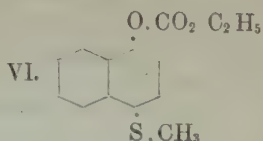
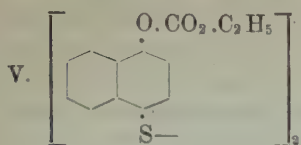
(Eingegangen am 19. Januar 1915.)

Das 1.4-Naphthol-mercaptan (I.), über welches noch keine Versuche vorliegen, läßt sich aus der α -Naphthol-sulfonsäure mit Hilfe der Carbäthoxyverbindung (II.) leicht darstellen; man führt diese mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid (III.) über, reduziert zum Carbäthoxy-mercaptan (IV.) und verseift:

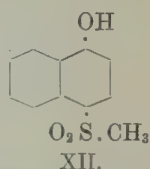
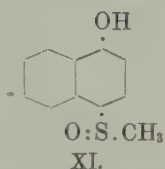
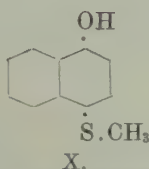
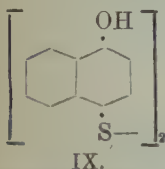


¹⁾ B. 39, 2581 [1906].

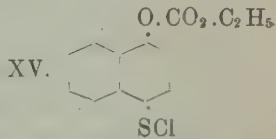
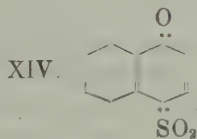
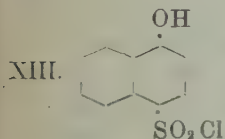
Aus dem Carbäthoxy-mercaptan (IV.) hat sich dann leicht das Disulfid (V.) und das Methylsulfid (VI.) darstellen lassen und weiter aus dem Sulfid das Sulfoxyd (VII.) und das Sulfon (VIII.):



Durch Verseifen dieser verschiedenen Carbäthoxyverbindungen mit Alkali konnten dann ohne Schwierigkeit die entsprechenden Naphthol-mercaptan-Derivate dargestellt werden (Formel IX—XII):



Eine Abspaltung der Carbäthoxygruppe aus dem Sulfochlorid (III.), um so zu dem Naphthol-sulfochlorid (XIII.) und weiter zu dem Sulfon-chinon (XIV.) zu gelangen, hat sich nicht erreichen lassen:



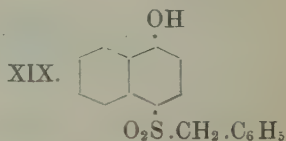
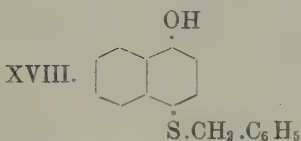
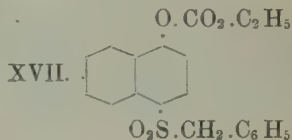
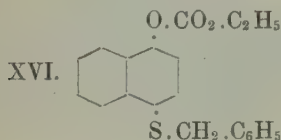
Ebensowenig Erfolg hatten Versuche, aus dem Disulfid (V.) oder aus dem Mercaptan (IV.) das Carbäthoxy-naphthol-schwefelchlorid darzustellen.

Auch die Überführung des einen oder andern Naphthol-Derivats in ein Ketochlorid ist nicht gelungen, immer wurden dunkle, braune Öle oder harzige Produkte erhalten, die auch durch Reduktion nicht in gut charakterisierte Verbindungen umgewandelt werden konnten.

Schließlich ist noch das Carbäthoxy-mercaptan (IV.) in das Benzylsulfid (XVI.) übergeführt worden und dieses der Einwirkung

von Chlor unterworfen, um so zu dem oben erwähnten Schwefelchlorid (XV.) zu gelangen. Es trat auch Abspaltung von Benzylchlorid oder Benzalchlorid ein, das gesuchte Arylschwefelchlorid konnte also entstanden sein. Das erhaltene braune Öl war aber nicht zum Krystallisieren zu bringen und gab mit verschiedenen Reagenzien, wie Aceton, Anilin, Ammoniak und Sodalösung, die sonst leicht mit Arylschwefelchloriden gut charakterisierte Verbindungen geben, nur schmierige, unerquickliche Produkte. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Chlor eine weitergehende Zersetzung bewirkt hat.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd ist das Benzylsulfid (XVI.) noch in das Benzylsulfon (XVII.) übergeführt worden; das Sulfoxyd konnte nicht erhalten werden:



Durch Verseifen mit Alkali sind aus den beiden Carbäthoxybenzyl-Derivaten die entsprechenden Naphthol-Verbindungen (XVIII. und XIX.) dargestellt worden.

Experimenteller Teil.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-sulfonsaures Natrium (Formel II).

Man löst 100 g technisches α -naphthol sulfonsaures Natrium (80 %) in 250 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge, kühlt mit Eis und setzt unter kräftigem Schütteln nach und nach 40—45 g chlorkohlensaures Äthyl zu. Das Schütteln wird fortgesetzt, bis das Reaktionsprodukt einen dicken Krystallbrei darstellt; man läßt noch 24 Stunden stehen, saugt scharf ab und krystallisiert aus heißem Wasser um. Ausbeute 60—65 % der berechneten.

Schöne, lange, fast farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser, namentlich in der Wärme. Konzentrierte Salzsäure scheidet das Salz aus der Lösung unverändert ab.

0.2004 g Sbst.: 0.0446 g Na_2SO_4 . — 0.1505 g Sbst.: 0.1120 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SNa}$. Ber. Na 7.23, S 10.08.

Gef. » 7.21, » 10.22.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-sulfochlorid (Formel III).

25 g trocknes Natriumsalz werden in einer Porzellanschale sorgfältig mit 20 g Phosphorpentachlorid gemischt und das Gemisch dann auf dem Wasserbade erhitzt, bis es in eine zähflüssige Masse übergegangen ist. Man läßt erkalten und verreibt das harte Reaktionsprodukt solange mit Eis, bis es in einen feinen Brei übergegangen ist und die noch anhängenden Phosphorchloride sich vollständig gelöst haben, saugt ab, wäscht gut aus und trocknet auf Ton über Schwefelsäure. Ausbeute bis 90 % der berechneten. Zur Reinigung kann man aus Eisessig oder Benzin umkrystallisieren.

Das 1-Carbäthoxy-naphthol-4-sulfochlorid krystallisiert aus Eisessig oder aus Benzol (Verdunsten der Lösung) in schönen monoklinen Krystallen, aus Benzin in weißen Prismen. Es schmilzt bei 84°, löst sich leicht in Benzol, etwas weniger in Eisessig, Benzin und Äther.

0.1370 g Sbst.: 0.1047 g BaSO₄, 0.0611 g AgCl.

C₁₃H₁₁O₅SOCl. Ber. S 10.19, Cl 11.27.

Gef. » 10.50, » 11.03.

Alkali zersetzt das Sulfochlorid leicht unter Rückbildung der Sulfonsäure, gegen konzentrierte Salzsäure ist es sehr beständig. Die Umwandlung in das Naphtholsulfochlorid gelang nicht.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-sulfochlorid und 1-Naphthol-4-sulfanilid.

Man erwärmt das Sulfochlorid vorsichtig mit überschüssigem Anilin und krystallisiert das mit verdünnter Salzsäure ausgewaschene Anilid aus Alkohol um. Zur Überführung in das Naphtholsulfanilid löst man in wenig Alkohol, setzt Natronlauge zu und erwärmt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst, fällt mit Salzsäure aus, löst in Methylalkohol, schüttelt mit Tierkohle und bringt durch Zusatz von Wasser zur Krystallisation.

Das 1-Carbäthoxy-naphthol-4-sulfanilid krystallisiert aus Alkohol in gut ausgebildeten, glashellen Krystallen vom Schmp. 149°; in Alkohol ist es leicht löslich, etwas weniger in Benzol, schwer in Benzin.

0.1858 g Sbst.: 0.1194 g BaSO₄.

C₁₉H₁₇O₅SN. Ber. S 8.64. Gef. S 8.83.

Das 1-Naphthol-4-sulfanilid krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in farblosen, bei 199–200° schmelzenden Nadeln. In Alkohol ist es leicht löslich, weniger in Benzol und Benzin.

0.0778 g Sbst.: 0.0604 g BaSO₄.

C₁₆H₁₃O₃SN. Ber. S 10.72. Gef. S 10.67.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-mercaptan (Formel IV).

Man löst 50 g Sulfochlorid (trocknes Rohprodukt) in der Kälte in 250 ccm Alkohol, setzt 25 g Zinkstaub (70–75-proz.) zu und nach gutem Durch-

schütteln 3—4 Tropfen konzentrierte Salzsäure. Es tritt heftige Reaktion ein, die man, wenn nötig, durch Abkühlen mäßigt; man schüttelt, bis sich ein festes, hellgraues Zwischenprodukt abscheidet und setzt dann soviel konzentrierte Salzsäure zu, daß der Kolbeninhalt wieder dünnflüssig wird. Nach Zusatz von weiteren 25 g Zinkstaub wird am umgekehrten Kühler auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und sich der Zinkstaub zusammenballt. Durch abwechselnden Zusatz kleiner Mengen von konzentrierter Salzsäure und Zinkstaub kann die Reduktion jetzt leicht zu Ende geführt werden. Die Lösung ist dann nahezu farblos und eine mit Wasser ausgefällte Probe löst sich klar in Alkali. Man filtriert siedend heiß unter Umschütteln in stark verdünnter Salzsäure, setzt genügend Wasser zu, wäscht mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser gut aus, saugt ab und krystallisiert sofort aus Alkohol um. Ausbeute 50—55 % der berechneten.

Schöne, seidenglänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 64°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, weniger in Benzin. In Alkali ist das Mercaptan leicht löslich; die Lösung oxydiert sich rasch an der Luft unter Abscheidung von Disulfid. Beim Erwärmen mit Alkali tritt Verseifung ein. Auf die Haut gebracht, bewirkt das Mercaptan starke Reizerscheinungen.

0.2230 g Sbst.: 0.2112 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂O₃S. Ber. S 12.92. Gef. S 13.01.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Feine glänzende Blättchen vom Schmp. 65°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.1524 g Sbst.: 0.1254 g BaSO₄.

C₁₅H₁₄O₄S. Ber. S 11.05. Gef. 11.30.

1.1'-Carbäthoxy-naphthol-4.4'-disulfid (Formel V).

Man löst das Carbäthoxy-naphtholmercaptan in 5 Tln. Eisessig, setzt konzentrierte Eisenchloridlösung in geringem Überschuß hinzu und schüttelt das ausgeschiedene Öl unter Abwaschen mit Wasser solange, bis es erstarrt ist, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um.

Auch mit Schwefelsäure in einer Lösung von Essigsäureanhydrid läßt sich die Oxydation ausführen, weniger gut gelingt sie in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ferricyankalium.

Feine Nadeln vom Schmp. 118°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, weniger in Benzin.

0.1594 g Sbst.: 0.1486 g BaSO₄.

C₂₆H₂₂O₆S₂. Ber. S 12.98. Gef. S 12.81.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-methylsulfid (Formel VI).

20 g Carbäthoxymercaptan werden in 100 ccm Methylalkohol gelöst, die Lösung abgekühlt und unter starkem Schütteln rasch 200 ccm 1/1-n. Soda-

lösung zugesetzt. Dann versetzt man mit 8 ccm Methylsulfat und schüttelt unter Kühlung mit Wasser einige Zeit gut durch. Das Sulfid scheidet sich zunächst ölig ab, erstarrt aber bald; es wird abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert.

Schöne, glänzende, bei 55° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

0.1523 g Sbst.: 0.1367 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 12.23. Gef. S 12.33.

Bei erschöpfender Chlorierung in Chloroformlösung entsteht ein bräunliches Öl, mit Brom bildet sich ein gut charakterisiertes Additionsprodukt; Salpetersäure oxydiert die Eisessiglösung zum Sulfoxyd, gleichzeitig entsteht etwas Nitro-sulfoxyd.

Einwirkung von Brom. Dibrom-Additionsprodukt. Man löst das Methylsulfid in wenig Chloroform, setzt die berechnete Menge von Brom zu und verdünnt nach und nach mit Äther. Das Dibromid scheidet sich in rotbraunen, glänzenden Blättern aus, die mit Äther gewaschen und kurze Zeit im Vakuum getrocknet wurden.

0.1342 g Sbst.: 0.1130 g AgBr , 0.0694 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{SBr}_2$. Ber. Br 37.87, S 7.60.

Gef. » 35.83, » 7.10.

Das Dibromid verändert sich beim Aufbewahren rasch unter Abgabe von Brom; beim Schütteln mit Natriumbisulfid wird das Methylsulfid zurückgebildet, beim Behandeln mit Wasser entsteht das unten beschriebene Methylsulfoxyd. Auch beim Kochen mit Eisessig entsteht das Sulfoxyd, gleichzeitig findet aber Substitution statt, ein Bromatom tritt in das Brom ein, es bildet sich ein Monobromderivat des Methylsulfids¹⁾.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-methylsulfoxyd (Formel VII).

Aus dem Dibromid durch Einwirkung von Wasser dargestellt. Man verteilt das Dibromid möglichst fein in Eiswasser und schüttelt, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, saugt ab und krystallisiert zunächst aus Benzol-Benzin, dann aus verdünntem Methylalkohol um. Ausbeute 75—80% der berechneten. Auch mit Hilfe von Salpetersäure läßt sich das Sulfoxyd darstellen, als Nebenprodukt erhält man ein Nitroderivat. Man löst 3 g Sulfid in 5 ccm Eisessig, setzt unter Kühlen nach und nach 1 ccm Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) zu und erwärmt vorsichtig. Die Reaktion tritt rasch ein, man kühlt ab und fällt durch Zusatz von Wasser die entstandene Nitroverbindung²⁾ aus, saugt ab und schüttelt das Filtrat mit Chloroform aus, dunstet ab, nimmt den Rückstand mit Äther auf, schüttelt mit Tierkohle und scheidet das Sulfoxyd durch Zusatz von Benzin ab. Ausbeute 1.2 g.

¹⁾ Vergl. Dissertation S. 39.

²⁾ Vergl. die Dissertation S. 46.

Das Carbäthoxy-naphthol-methylsulfoxyd krystallisiert in farblosen glänzenden Blättern oder schönen Nadeln vom Schnmp. 81° ; in Benzol, Eisessig, Äther und Alkohol ist es leicht löslich, schwer löst es sich in Benzin, sehr schwer in Wasser.

0.1454 g Sbst.: 0.1195 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$. Ber. S 11.53. Gef. S 11.29.

Aus Jodwasserstoff macht die Verbindung Jod frei, in Chloroformlösung mit Bromwasserstoff behandelt geht sie in das oben beschriebene Dibromid über.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-methylsulfon (Formel VIII).

Man löst das oben beschriebene Sulfid in wenig Eisessig, erwärmt auf dem Wasserbad und setzt nach und nach so lange Perhydrol hinzu, als dieses noch verbraucht wird. Beim Erkalten krystallisiert ein Teil des entstandenen Sulfons aus, der Rest wird durch Wasser abgeschieden und durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Benzol-Benzin gereinigt.

Schöne farblose Nadeln oder Prismen vom Schnmp. $128-129^{\circ}$, leicht löslich in der Wärme in Alkohol und in Eisessig, weniger in der Kälte, leicht löslich in Benzol, schwer in Benzin.

0.1720 g Sbst.: 0.1384 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$. Ber. S 10.87. Gef. S 11.05.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-benzylsulfid (Formel XVI).

20 g Carbäthoxymercaptan werden kalt in Alkohol gelöst und die Lösung unter starkem Schütteln rasch mit 200 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Sodalösung gemischt, 12 g Benzylchlorid zugesetzt und andauernd geschüttelt. Das Benzylsulfid scheidet sich krystallinisch aus, es wird abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

Lange, seideglänzende, farblose Nadeln vom Schnmp. 99° . Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Eisessig und Äther.

0.1218 g Sbst.: 0.0863 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 9.48. Gef. S 9.73.

Einwirkung von Chlor. Bei der Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung tritt Abspaltung von Benzylchlorid bezw. von Benzalchlorid ein. Ob gleichzeitig das zugehörige Arylchwefelchlorid entsteht oder ob die Spaltung weiter geht, haben wir nicht entscheiden können. Das Reaktionsprodukt war ein gelbes Öl, das durch die verschiedensten Reagenzien nicht in feste Produkte übergeführt werden konnte.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-benzylsulfon (Formel XVII).

Man löst 2 g des Benzylsulfids in 15 cem Eisessig und setzt, zunächst in der Kälte, später unter Erwärmen auf dem Wasserbade, so lange Perhydrol in kleinen Mengen zu, bis dieses vorwaltet und läßt erkalten. Ein Teil des entstandenen Sulfons krystallisiert aus, der Rest wird durch Wasser gefällt. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig. Ausbente 2 g.

Feine, bei 130° schmelzende Nadeln, leicht löslich in der Wärme in Alkohol und in Eisessig, weniger in der Kälte, leicht löslich auch in Benzol, schwer löslich in Benzin.

0.1111 g Sbst.: 0.0708 g BaSO₄.

C₂₀H₁₆O₅S. Ber. S 8.66. Gef. S 8.76.

1-Naphthol-4-mercaptan (Formel I).

Aus der oben beschriebenen Carbäthoxyverbindung durch Verseifung dargestellt.

30 g Carbäthoxy-mercaptan werden in 150 cem Wasser gut verteilt, eine Lösung von 15 g krystallisiertem Natriumsulfid in 300 cem ¹/₁-n. Natronlauge zugesetzt und auf dem Wasserbad unter Umschütteln erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Man schüttelt dann mit etwas Tierkohle und filtriert in 600 cem ¹/₁-n. Salzsäure, saugt das ausgeschiedene Mercaptan ab und krystallisiert es aus Alkohol unter Zusatz von wenig Zinkstaub und Salzsäure um. Zur weiteren Reinigung kann es aus Benzol-Benzin umkrystallisiert werden.

Feine, farblose, bei 114° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Benzin. Auf der Haut wirkt es ähnlich wie die Carbäthoxyverbindung. In alkalischer Lösung oxydiert sich das Mercaptan leicht zum Disulfid.

0.1142 g Sbst.: 0.1538 g BaSO₄.

C₁₀H₈OS. Ber. S 18.21. Gef. S 18.50.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Kleine, farblose, bei 77° schmelzenden Nadelchen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1712 g Sbst.: 0.1562 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂O₃S. Ber. S 12.33. Gef. S 12.53.

1.1'-Naphthol-4.4'-disulfid (Formel IX).

Aus der Carbäthoxyverbindung durch Verseifen mit ²/₁-n. Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Feine, bei 152° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und warmem Benzol, sowie in Alkali, schwer löslich in Benzin.

0.1246 g Sbst.: 0.1688 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄O₂S₂. Ber. S 18.31. Gef. S 18.61.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 112°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0.1320 g Sbst.: 0.1448 g BaSO₄.

C₂₄H₁₈O₄S₂. Ber. S 14.77. Gef. S 15.07.

1-Naphthol-4-methylsulfid (Formel X).

Aus der Carbäthoxyverbindung durch Verseifen mit alkoholischem Alkali (gleiche Volumen Alkohol und ²/₁-n. Natronlauge) dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 110°, leicht löslich in Alkali, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Benzin.

0.1863 g Sbst.: 0.2305 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀OS. Ber. S 16.87. Gef. S 17.00.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Spießförmige Nadeln vom Schmp. 65°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

0.1362 g Sbst.: 0.1400 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂O₂S. Ber. S 13.81. Gef. S 14.12.

Methylverbindung. Aus dem Naphtholmercaptopan dargestellt. Man löst 2 g Mercaptan in wenig Alkohol, setzt 20 ccm ¹/₁-n. Sodalösung zu und schüttelt dann mit 3.5 ccm Dimethylsulfat andauernd gut durch. Der Methyläther scheidet sich zunächst ölig ab, erstarrt aber bald. Zur Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 63°, unlöslich in Alkali, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.1808 g Sbst.: 0.2074 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂OS. Ber. S 15.78. Gef. S 15.76.

Einwirkung von Brom. Das 1-Naphthol-4-methyl-sulfid gibt in Eisessiglösung mit Brom ein in schönen, rotbraunen Nadelchen krystallisierendes Additionsprodukt, das aber wenig beständig ist und an der Luft in eine grüne Verbindung übergeht. Sehr rasch erfolgt diese Umwandlung durch Bromwasser.

1-Naphthol-4-methylsulfoxyd (Formel XI).

Aus der entsprechenden Carbäthoxyverbindung durch Verseifen mit alkoholischem Alkali (gleiche Vol. Alkohol und ²/₁-n. Natronlauge) dargestellt und aus Chloroform-Benzin oder aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Derbe Krystalle (aus Chloroform) oder feine, farblose Nadeln (aus Methylalkohol), bei 157° unter Aufschäumen und starker Schwärzung schmelzend. In Alkohol und Eisessig ziemlich löslich, schwerer in Benzol und in Benzin; etwas löslich auch in Wasser.

0.1046 g Subst.: 0.1297 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$. Ber. S 15.56. Gef. S 15.85.

1-Naphthol-4-methylsulfon (Formel XII).

Aus dem Carbäthoxy-sulfon in derselben Weise dargestellt, wie die vorhergehende Verbindung aus dem Carbäthoxysulfoxyd und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Große, derbe Krystalle vom Schmp. 227° , ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, sehr schwer in Benzin.

0.1664 g Subst.: 0.1744 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 14.43. Gef. S 14.40.

1-Naphthol-4-benzylsulfid (Formel XVIII).

Man kocht das Carbäthoxy-naphthol-benzylsulfid in alkoholischer Lösung so lange mit Natronlauge, bis vollständige Verseifung eingetreten ist, läßt erkalten, fällt mit Salzsäure aus und krystallisiert aus Benzol-Benzin unter Zusatz von Tierkohle um.

Schöne, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 105° , die beim Aufbewahren an der Luft leicht etwas bläulich werden. Außer in Benzin ist das Sulfid in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1450 g Subst.: 0.1298 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}$. Ber. S 12.05. Gef. S 12.22.

1-Naphthol-4-benzylsulfon (Formel XIX).

Aus der oben beschriebenen Carbäthoxyverbindung durch Verseifen mit Alkali unter Zusatz von Alkohol dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 210° , in Alkohol und in Eisessig ziemlich löslich, schwer löslich in Benzol und in Benzin.

0.1786 g Subst.: 0.1422 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 10.76. Gef. S 10.94.

19. C. Wehmer: Zum Abbau der Holzsubstanz durch Pilze.

[A. d. Bakteriolog. Labor. d. Techn.-chem. Instituts d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 23. Januar 1915.)

Ein Anhalt zur Beurteilung des bislang ungeklärten Chemismus der Hausschwammwirkung auf die Substanz des Holzes kann erst durch Untersuchung der Zersetzungsprodukte gewonnen werden. Sogenanntes morsches Holz besteht, wie ich an anderer Stelle mitteilte¹⁾, nicht mehr aus »Holzsubstanz«; zersetzt man Fichtenholz in etwas größeren Versuchen experimentell durch Hausschwamm (*Merulius lacrymans*), so wandelt der Pilz den von ihm nicht verbrauchten Teil des Materials in sogen. Huminstoffe um, teils wasser-, teils alkalilöslich, auch der unlösliche Rest ist wesentlich kohlenstoffreicher, hat torfartiges Aussehen und rötet gleich den löslichen Huminpräparaten blaues Lackmus lebhaft.

Die gleiche Wirkung haben übrigens — und im Gegensatz zu manchen andern aus der Holzsubstanz reichlich Cellulose abspaltenden Pilzen²⁾ — auch einige weitere Bauholzzerstörer unserer Häuser, so *Merulius silvester*, *Coniophora cerebella*, *Polyporus vaporarius*, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin. Die bekannte mürbe Beschaffenheit des von allen diesen Pilzen zerstörten Holzes ist somit Folge seines Überganges in »Humuskörper«. Dieser stufenweis verfolgbare Abbau der Holzmembran ist auch theoretisch nicht ohne Interesse.

Aus meruliuskrankem Fichtenholz (*Picea excelsa* Lk.) habe ich bislang folgende stickstofffreie Substanzen isoliert und untersucht:

1. Humin I. Braunschwarzer, glänzender, harter Lack, leicht wasserlöslich, extrahierbar durch heißes Wasser. Zusammensetzung: 46.42 % C, 6.02 % H, 47.45 % O (berechnet auf aschefreie Substanz, desgl. weiterhin).

0.1959 g Sbst.: 0.2935 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

2. Humin II. Kohleartiges, mattes Pulver, mikroskopisch aus kleinen, rundlichen Körnchen (1—5 μ) bestehend, extrahierbar durch heißes Wasser, beim Erkalten sich als graubrauner Bodensatz abscheidend. Zusammensetzung: 51.6 % C, 5.6 % H, 42.83 % O.

0.1894 g Sbst.: 0.3335 g CO₂, 0.0889 g H₂O.

¹⁾ Ber. Deutsch. Botan. Gesellschaft. **32**, 601 [1914].

²⁾ Vergl. R. Hartig, Die Zersetzungserscheinungen des Holzes. Berlin 1878. — Die verschiedenartige Wirkung kommt auch in der bald brüchig-weichen, bald faserigen Beschaffenheit des Holzes zum Ausdruck.

3. Humin III. Glänzend schwarzbraune, brüchige Stückchen, unlöslich in Wasser, extrahierbar durch 2-prozentige Sodalösung; aus der tiefbraunen Lösung fällbar durch Ansäuern in voluminösen, flockigen Massen, beim Trocknen stark schwindend. Zusammensetzung: 64.10 % C, 7.95 % H, 27.95 % O.

0.1656 g Sbst.: 0.3892 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

4. Unlöslicher, torfiger Rückstand von Nr. 3. Kompakte braune Masse, mikroskopisch fast unveränderte Holzstruktur. Zusammensetzung: 60.5 % C, 9.35 % H, 30.14 % O.

0.2260 g Sbst.: 0.4742 g CO₂, 0.1858 g H₂O.

Rund die Hälfte entfällt bei gut zersetztem Holz auf Nr. 4, die kleinste Ausbeute auf Nr. 2 (1—2 % des lufttrocknen Holzes mit ± 12 % H₂O); so lieferten in einem Falle 125 g rd. 12.5 % Humin I, 1.5 % Humin II, 7.4 % Humin III, 51.6 % Rückstand, Unbestimmtes 27 %. Auf die Zahlen ist der Zersetzungsgrad von Einfluß.

125 g morsche Substanz entstehen aus ungefähr dem doppelten Gewicht gesunden Fichtenholzes, ungefähr 50 % dieses gehen also in Kohlensäure und Wasser (neben wenig Pilzsubstanz) über, wofür hauptsächlich die abgespaltene und schnell verbrauchte Cellulose in Betracht kommen dürfte. Auch aus der morschen Substanz ist Cellulose durch Maceration nach den üblichen Verfahren noch isolierbar, das Verhältnis zu den nichtcelluloseliefernden Bestandteilen verschiebt sich hier aber stark zu ihren Ungunsten ($\frac{1}{4}$); der zersetzte Rückstand setzt sich vielleicht aus einem immer kleiner werdenden Rest von Holzsubstanz neben wachsenden Mengen Huminstoffen zusammen, worauf auch die gleichzeitige Lignin- und Huminreaktion deutet.

Die Präparate 1—3 zeigen die allgemeinen Reaktionen der Huminkörper (tiefe Rotbraunfärbung bezw. Lösung mit Alkali, daraus fällbar durch Salzsäure, rote Lösung mit Salpetersäure, Reduktion von Fehlingscher Lösung, Rötung von blauem Lackmuspapier u. a.), sie verbrennen mit Flamme zu gut verglimmender Kohle, die stets Ascherest hinterließ (Calcium, Kalium), der selbst bei den aus Wasser oder Alkali wieder abgeschiedenen Huminen II und III nicht unerheblich war (ca. 1.6—7.0 %). Weitergehende Reinigung der amorphen Substanzen soll noch versucht werden, dabei wäre auch festzustellen, ob die Zusammensetzung dieser wohl leicht veränderlichen Substanzen wirklich die gleiche bleibt. Gesundes Fichtenholz lieferte nach ganz derselben Methode untersucht übrigens keine derartigen Stoffe; es bleibt unverändert.

Zusammenstellung (%):

	C	H	O
Humin I	46.4	6	47.5
Humin II	51.6	5.6	42.8
Humin III	64.1	8	28
Rückstand	60.5	9.35	30.14

Die Elementaranalysen des verarbeiteten morschen und des gesunden Fichtenholzes lieferten folgende Zahlen (%):

	C	H	O
Holz (gesund)	51.5	8.48	40.1
» (morsch)	56.8	7.1	36.0

0.2070 g Subst. (morsch): 0.4141 g CO₂, 0.1330 g H₂O. — 0.1871 g Subst. (gesund): 0.3516 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

Extrahiert man andererseits dasselbe morsche Merulius-Holz (ohne — zuvoriges Auslaugen durch Wasser) direkt mit verdünnter (2-proz.) Sodalösung, so zeigt das erhaltene braunschwarze Huminpräparat (Gemenge der Humine I—III) folgende Zusammensetzung: 62.8 % C, 5.95 % H, 31.25 % O, Aschengehalt 1.79 %.

0.2714 g Subst.: 0.6153 g CO₂, 0.1427 g H₂O.

Die aus meruliuskrankem Holz isolierbaren amorphen Humusstoffe, deren Einheitlichkeit zunächst natürlich noch ganz dahinsteht, bilden also eine Reihe mit sukzessiv abnehmendem Sauerstoffgehalt (starkes prozentisches Ansteigen zumal des Kohlenstoffs). Das wasserlösliche Humin I, wie ich diesen Anteil kurzweg bezeichne, steht im Sauerstoffgehalt über dem der Holzsubstanz, das Humin II ist nur noch wenig sauerstoffreicher, zeigt aber annähernd denselben Kohlenstoffgehalt. Die Zahlen für das Humin I stimmen nahezu mit den in der Literatur für die sogenannte Lignocellulose¹⁾ gegebenen überein, sind auch nicht sehr erheblich von denen der Cellulose verschieden:

	C	H	O
Lignocellulose	46—47	5.8—6.1	47.2—47.9
Cellulose	44.2	6.2	49.4

Versucht man die Zusammensetzung der einzelnen Substanzen — mit aller Reserve — durch Formeln wiederzugeben, so treten dadurch jedenfalls ihre gegenseitigen Beziehungen besser hervor, einen andern Wert kann das vorläufig nicht haben.

¹⁾ Vergl. Literatur bei G. Zemplén in Abderhalden, Biochem. Handlexikon 1911, Bd. II, S. 234, 238. — P. Klason, J. pr. [2] 90, 413 [1914].

Man hat dann ungefähr für:		Annähernd:
Humin I. . . .	$C_{38}H_{61}O_{30} =$	$(C_6H_{10}O_5)_6 (?)$
Humin II . . .	$C_{43}H_{56}O_{27} =$	$(C_6H_8O_4)_7$
Rückstand IV .	$C_{50}H_{93}O_{19} =$	$(C_5H_9O_2)_{10}$
Humin III . . .	$C_{54}H_{80}O_{18} =$	$(C_6H_9O_2)_9$
Cellulose	$=$	$(C_6H_{10}O_5)_n$

Die zwei ersten Präparate entsprechen noch der allgemeinen Zusammensetzung $C_mH_{2n}O_n$. Für das Lignin findet man in der Literatur die Formeln $(C_{40}H_{42}O_{11})_n$ und $(C_{26}H_{30}O_{12})$, für die Holzsubstanz $C_{42}H_{60}O_{28}$ gegeben¹⁾.

Die bisherigen Versuche geben noch kein klares Bild der Sachlage; es bleibt die Frage zu prüfen, ob etwa die wasserlöslichen, kohlenstoffärmeren Anteile primäre Umwandlungsprodukte und Übergangsglieder zu den kohlenstoffreicheren sind, die Menge letzterer nimmt mit dem Zersetzungsgrade zu, der Effekt der Pilzwirkung ist jedenfalls eine allmähliche Ansammlung sauerstoffärmerer Substanz. Ob der verschwindende Sauerstoff dabei eine bestimmte Rolle, und welche, spielt, läßt sich zunächst nicht beurteilen; da aber gleichzeitig aus einem Teil der Holzsubstanz erhebliche Mengen von Kohlensäure und Wasser entstehen, liegt die Sache vielleicht nicht wesentlich anders als bei der Alkoholbildung aus Zucker.

Die Holzsubstanz ist bekanntlich nichts Einheitliches²⁾, es ist vorläufig also überhaupt noch unentschieden, welcher ihrer Bestandteile zur Huminbildung beiträgt, ob neben Cellulose auch Lignin etc. Holzgummi oder etwa nur diese³⁾. Der Entscheid ist durch Kultur des Pilzes auf reiner Cellulose (Fließpapier, Watte) zu erbringen, diese Versuche konnte ich bislang noch nicht abschließen. Dagegen wurde schon festgestellt, daß Zuckerarten in Reinkultur von *Merulius* glatt verbraucht werden; wenn es sich bei der Schwammwirkung auf Holz lediglich um Umsatz der enzymatisch hydrolysierten Cellulose handelte, sollte man auch da anderes kaum erwarten. Tatsächlich bleiben hier aber ungenutzte Nebenprodukte als Humusstoffe reichlich zurück.

¹⁾ vergl. Fußnote 1, S. 132.

²⁾ Fichtenholz besteht im wesentlichen aus Holzmembranen (Faserwänden) mit $\pm 50\%$ Cellulose, die Armut an besonderen Zelleinschlüssen macht es für derartige Untersuchungen geeigneter als andere Holzarten mit ihrem relativ hohen Gehalt an Tannin, Stärke u. a. Mein Holz gab keine Gerbstoffreaktion, es enthielt einige Prozent Harz, sein eingeeengter Extrakt war auf Fehlingsche Lösung unwirksam. Die nichtcelluloseartigen Bestandteile von gut 30% bestehen aus Lignin und Holzgummi.

³⁾ Der Methylalkohol, teilweise auch die Essigsäure der trocknen Destillation leiten sich nach P. Klason vom Lignin ab (Z. Ang. 23, 1252 [1910].

Der Gehalt an Huminen ist Grund der sauren Reaktion jeden pilzkranken Holzes, d. b. der Rötung von blauem Lackmuspapier; freie organische Säuren sind nicht vorhanden. Aber weder die wasser- noch die alkalilöslichen Humusstoffe des Merulius-Holzes besitzen Säurecharakter, ebensowenig der unlösliche Rückstand; man kann zwar mit Lauge »neutralisieren« und so auch die scheinbare Acidität titrimetrisch bestimmen, einfaches Aufkochen mit Wasser stellt aber die lackmusrötende Eigenschaft wieder her, die morsche Holzfaser selbst — gleich wie die nach dem Trocknen z. T. alkalionlöslich werdenden kolloidalen Humine — absorbieren unter Verquellen das Alkali nur oberflächlich¹⁾. Die Absorption von Alkali durch die morsche Faser läßt sich gut bei Zusatz von etwas Phenol-phthalein beobachten; die rosafarbene Flüssigkeit über dem Bodensatz der pulverisierten Holzsubstanz entfärbt sich fortgesetzt nach kurzer Zeit wieder, wenn man mit $\frac{n}{10}$ -Lauge zu titrieren versucht. Ich komme auf diese Versuche a. a. O. ausführlicher zurück, erwähne die Tatsache auch nur, weil in der nichtchemischen Literatur morsches Holz gelegentlich nicht nur als »sauer riechend«, sondern selbst als freie Äpfelsäure enthaltend angegeben ist. Keiner der oben genannten Pilze hat aber diese Wirkung oder bildet solche Säure.

Die Zersetzung des Fichtenholzes durch Merulius könnte schließlich durch folgende Übersicht veranschaulicht werden:

Holzsubstanz, 100 Tle. (Kohlenstoff-Gehalt 51 %), liefert:

1. 50 Tle. Kohlensäure, Wasser (und Pilzsubstanz),
2. 50 Tle. morsche Substanz (Kohlenstoff-Gehalt 56,8 %), davon ist:
 - a) wasserlöslich 15 % = Humin I und II (mit 46—51 % C),
 - b) alkalilöslich 35 % = Humin III (mit 64 % C) und anderes,
 - c) unlöslich 50 % (Kohlenstoff Gehalt 60 %), Bestandteile: kohlenstoffreichere Substanzen, unveränderte Holzsubstanz (Spur freier Cellulose?).

Die Zahlen verstehen sich natürlich nur ganz annähernd, sie wechseln nach den Verhältnissen, setzen insbesondere auch gut zerstörtes Holz voraus.

Hannover, Januar 1915.

¹⁾ Sie verhalten sich also wie die sogenannten »Humussäuren« des Torfes, denen nach van Bemmelen und A. Baumann nicht Säurecharakter zukommt. Vergl. Baumann und Gully, Untersuchungen über die Humussäuren II (Mitteil. Kgl. Bayer. Moor-Kulturanst. 1910, Heft 4), auch Baumann, ibid. 1909, Heft 3; in diesen Arbeiten gleichfalls vollständige Literatur. Ebenso bei Grafe in Abderhalden, Biochem. Handlexikon 1911, Bd. II, S. 94, Literatur über Huminsubstanzen.

**20. Hermann Leuchs und Rudolf Sperling¹⁾:
Umwandlungen des aus Acetondicarbonsäureester erhaltenen
Ester-lactons und Esters der Phloracetophenon-3.ω-dicarbon-
säure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Januar 1915.)

Vor einigen Jahren²⁾ wurde als Nebenprodukt der bekannten Kondensation des Malonesters mit Natrium ein Phloroglucinderivat aufgefunden, für das die Formel $C_{17}H_{20}O_{10}$ und die Konstitution eines Phloracetophenon-3.5.ω-tricarbonsäureesters,

$C_6(OH)_3-2.4.6-(CO_2C_2H_5)_2-3.5-(CO.CH_2.CO_2C_2H_5)-1$
ermittelt wurde.

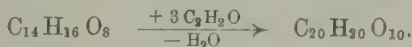
Der Ester lieferte ziemlich leicht Anhydride; so bei der Behandlung mit Schwefelsäure, mit Natronlauge unter Verseifung und mit Essigsäureanhydrid unter Acetylierung.

Für die Bildung dieser Derivate erschien ein Eingriff der CH_2 -Gruppe der Seitenkette in ein tautomeres Keton-Carbonyl des Phloroglucinrestes möglich, womit ein Weg zur Darstellung einer *para*-Brücke im Benzolkern gegeben wäre.

Wir haben diese Verhältnisse etwas eingehender bei einem leichter zugänglichen Körper untersucht, nämlich bei dem Ester $C_{14}H_{16}O_8$, den D. S. Jerdan³⁾ aus einem Lacton $C_{12}H_{10}O_7$ durch Alkoholanlagerung erhalten hat. Das Lacton selbst entsteht bei der Natriumkondensation des Aceton-dicarbonsäureesters in kochendem Benzol mit ziemlich guter Ausbeute.

Der Ester $C_{14}H_{16}O_8$ hat die Konstitution $C_6H(OH)_3-2.4.6-(CO_2C_2H_5)-3-(CO.CH_2.CO_2C_2H_5)-1$, unterscheidet sich also von dem zuvor erwähnten nur durch das Fehlen einer Carbäthoxylgruppe im Benzolkern; er ist demnach Phloracetophenon-3.ω-dicarbonsäureester.

Die Acetylierung dieses Körpers in der früher beim Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ befolgten Weise durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lieferte neben einem Derivat des zurückgebildeten Lactons in reichlicher Menge ein Produkt, das sich ganz analog wie früher durch Acetylierung und Wasserabspaltung gebildet hatte:



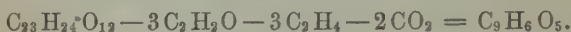
¹⁾ Dr. R. Sperling ist als Ulanen-Leutnant Anfang September im Westen gefallen.

²⁾ H. Leuchs und F. Simion, B. 44, 1874 [1911].

³⁾ Soc. 71, 1111.

Es hatte auch nach dem Aussehen der Krystalle große Ähnlichkeit mit dem alten Derivat $C_{23}H_{24}O_{12}$; bewiesen wurde aber die nahe Verwandtschaft durch das Ergebnis der Verseifung mit Jod- oder besser Bromwasserstoffsäure. Denn dabei wurde die gleiche schwer lösliche Säure vom Schmelzbereich $300\text{--}302^\circ$ erhalten, wie aus dem Derivat des Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$.

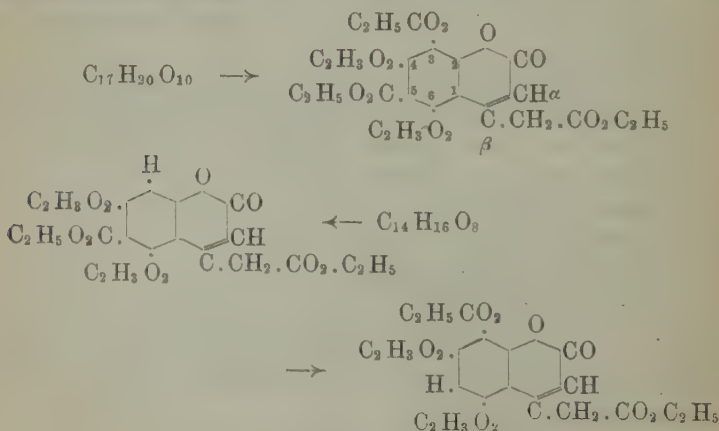
Die Formel dieser Säure war früher zu $C_9H_6O_5$ angenommen worden unter Voraussetzung einer Abspaltung dreier Acetylreste, dreier Äthylreste und zweier Moleküle Kohlendioxyd:



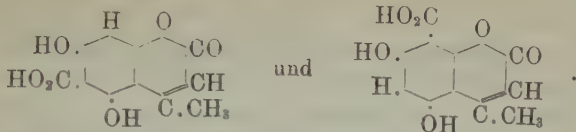
Wir haben nun das Verhalten der Säure näher untersucht; es zeigte sich erstens, daß sie durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure nicht verestert wird: dies spricht für die Stellung des Carboxyls im Benzolkern zwischen zwei *ortho*-Substituenten; zweitens wurde gefunden, daß die Säure bei 300° Kohlendioxyd verliert, und daß die gleiche Reaktion der in sauren Medien so beständigen Säure beim Erwärmen mit Anilin schon bei 100° leicht eintritt. Es entstand ein gut krystallisiertes Produkt, dessen Analyse nicht die erwartete Formel



gab, sondern die um einen Acetylrest reichere $C_{10}H_8O_4$. Damit war auch die Formel der Säure $C_9H_6O_5$ in $C_{11}H_8O_6$ abzuändern, zu der die gefundenen Werte ebenso gut passen, da sich die theoretischen Zahlen nur wenig unterscheiden. Es handelt sich demnach bei der Acetylierung der Phloracetophenondi- und tricarbonsäureester um eine Cumarinbildung, die bei letzterem nur in einer Richtung verlaufen kann: zu dem 4.6-Diacetyldioxy-cumarin- β -essig-3.5-dicarbonsäureester, während sich bei dem ersteren entweder der 3- oder der 5-Monocarbonsäureester bildet:



Für die Säure $C_{11}H_8O_6$ kommen nach dem Verhalten bei der Veresterung und bei der Behandlung mit Anilin wohl nur folgende 2 Formeln in Betracht:



Der Körper $C_{10}H_8O_4$ ist dann als 4,6-Dioxy- β -methyl-cumarin aufzufassen. In der Tat stimmt er wie sein Diacetylderivat mit den Produkten überein, die v. Pechmann und Cohen¹⁾ aus Phloroglucin und Acetessigester in der bekannten Weise erhalten haben.

Die Säure $C_{11}H_8O_6$ wurde übrigens in nicht unbeträchtlicher Menge auch durch saure Verseifung der nicht krystallisierenden Acetylierungsrückstände des Esters von Jerdan gewonnen. Es ist möglich, daß hier ein isomeres acetyliertes Cumarinderivat zugrunde liegt, wie dies oben abgeleitet ist.

Die Bildung ferner der gleichen Säure $C_{11}H_8O_6$ aus dem Acetyl-derivat $C_{21}H_{20}O_{12}$ der früher beschriebenen²⁾ Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ (Phloracetophenon-3,5- ω -tricarbonsäure-3,5-ester) läßt auch dieses als Cumarin-abkömmling erscheinen.

Diese β -Ketosäure von der Struktur $C_6(OH)_3 \cdot 2,4,6 \cdot (CO_2C_2H_5)_2 \cdot 3,5 \cdot (CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot 1$ verliert bei 165° Kohlendioxyd²⁾ und geht in das zugehörige Keton über, den Phloracetophenon-3,5-dicarbonsäureester, für den wir jedoch eine einfachere Darstellung gefunden haben, die in der Einwirkung von Acetylchlorid auf Phloroglucin-dicarbonsäureester bei Gegenwart von Eisenchlorid besteht.

Auch dieses Keton verhielt sich bei der Acetylierung anscheinend analog, da die Analysenwerte für das erhaltene Produkt mit einer Wasserabspaltung und dem Eintritt von drei Acetylresten in Übereinstimmung waren. Es wäre nun zu erwarten gewesen, daß dieses Derivat bei der Verseifung die gleiche 4,6-Dioxy- β -methyl-cumarin-3- oder 5-carbonsäure ($C_{11}H_8O_6$) gegeben hätte wie die andren acetylierten Produkte. Dies war jedoch nicht der Fall; es wurde vielmehr sofort ein carboxylfreier Körper gebildet, der aber von dem Dioxy-methyl-cumarin verschieden war. Seine Formel war auch nicht $C_{10}H_8O_4$, sondern die um ein Acetyl reichere $C_{12}H_{10}O_5$. Es scheint demnach, daß das Keton noch einen weiteren Essigsäurerest aufgenommen hat, möglicherweise an dem Methyl; so daß also bei der Reaktion 4 Reste ein- und 1 Mol. Wasser ausgetreten sind. Die aus-

¹⁾ B. 17, 2189 [1884].

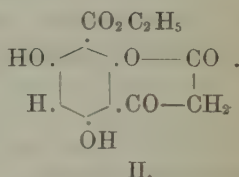
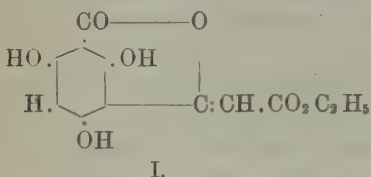
²⁾ B. 45, 1883 [1911].

geführten Molekulargewichtsbestimmungen bei dem ersten Acetyl-derivat, wie bei dem aus dem Körper $C_{12}H_{10}O_5$ bereiteten, bestätigten einigermaßen diese Annahme, für die ihre Analyse keine Entscheidung geben kann.

Die Arbeit enthält weiter eingehendere Versuche über die Darstellung des Lactons und Esters von Jerdan.

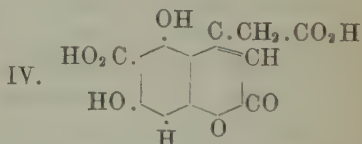
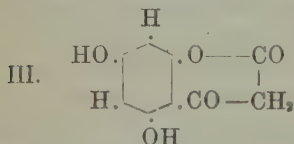
Es wurde gefunden, daß dem Lacton so stark saure Eigenschaften zukommen, daß es sich sogar in wäßrigem Natriumacetat leicht auflöst. Auf Grund dieser Beobachtung ließ sich seine Reingewinnung vereinfachen und gelang es, einige Nebenprodukte der Kondensation von ihm abzutrennen. Das eine scheint nach der Analyse ein Isomeres des Esters $C_{14}H_{16}O_8$ von Jerdan, das andre ein Anhydrid davon $C_{14}H_{14}O_7$ zu sein.

Als Formel für das Lacton ist von Jerdan I angenommen worden; wir halten jedoch II für wahrscheinlicher:



Die stark saure Gruppe dürfte durch Enolisierung oder Hydratisierung eines der beiden Carbonyle entstehen.

Durch Verseifung des Lactons mit Bromwasserstoffsäure erhielten wir den Körper $C_9H_6O_5 + 2H_2O$, dem wir folgende Formel III eines 4.6.β-Trioxo-cumarins geben:



Die Acetylierung des Lactons II lieferte mehrere Derivate. Das eine ist wohl eine Diacetylverbindung von noch saurem Charakter, bei deren Verseifung mit Bromwasserstoff ebenfalls die Säure $C_9H_6O_5$ entstand, neben einem schwer löslichen fluorescierenden Stoff $C_{12}H_8O_3$ von der wahrscheinlichen Formel IV einer 4.6-Dioxy-cumarin-β-essig-3- oder -5-carbonsäure.

Das zweite von uns untersuchte Acetylderivat bildete sich in geringer Menge. Es ist leuchtend gelb und seine Formel stimmte auf die eines Di- oder Triacetyl-lactonanhydrids; es scheint jedoch unter Zusammentritt mehrerer Moleküle entstanden zu sein. Wenig-

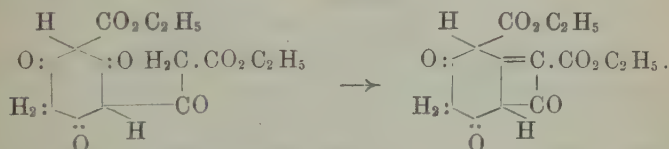
stens spricht die Analyse seines Verseifungsproduktes mit Jodwasserstoffsäure für eine kompliziertere Zusammensetzung.

Die schon von Jordan ausgeführte Alkoholanlagerung an das Lacton gab uns als Nebenprodukt ein Anhydrid $C_{14}H_{14}O_7$ des Phloracetophenon-dicarbonsäureesters, das ein bei 162° schmelzendes Tri- oder Diacetylderivat von einfachem Molekulargewicht lieferte. Das Anhydrid konnte auch aus dem Ester durch Behandlung mit kalter Schwefelsäure dargestellt werden.

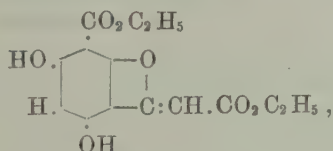
Die nicht krystallisierenden Produkte der Veresterung gaben bei der Acetylierung ein mit dem obigen Derivat (Schmp. 162°) isomeres bei 155° schmelzendes. Es scheint sich von einem zweiten Anhydrid des Esters abzuleiten.

Auf die Frage nach der Natur dieser Anhydride konnten wir bei der geringen Menge, die uns zu Gebote stand, nicht eingehen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei ihnen die Abspaltung von Wasser in dem anfangs erwähnten Sinn erfolgt ist. Man mag dabei auch an die zur Seitenkette *ortho*-ständigen tautomeren Carbonylen denken, deren Beteiligung zwei isomere Anhydride liefern könnte, obgleich wegen der Entstehung von Vierringen diese Annahme weniger wahrscheinlich ist:



Eine andere Möglichkeit ist die Ätherbildung zwischen dem Enol-Hydroxyl der Seitenkette und den *ortho*- und *para*-ständigen Phenol-Hydroxylen etwa nach folgendem Schema:



die gleichfalls drei Isomere liefern könnte.

Die Verhältnisse liegen also ziemlich verwickelt, und es dürfte deshalb schwierig sein, für eine dieser Auffassungen einen einwandfreien Beweis zu führen.

Zu erwähnen ist schließlich noch, daß wir sowohl aus dem Lacton und dem Ester von Jordan wie aus dem Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ durch Verseifung mit Wasser bei 170° , wie dies Meerwein¹⁾ vorge-

¹⁾ A. 398, 242 [1913].

schlagen hat, das zugrunde liegende Keton, das Phloracetophenon in guter Ausbeute haben darstellen können.

Dieser Körper von der Formel $C_6H_2(OH)_3 \cdot 2.4.6-(CO.CH_3)-1 + H_2O$ erwies sich als identisch mit einem von G. Heller¹⁾ aus dem sogenannten Triaceto-triketo-hexamethylen durch Verseifung gewonnenen Körper $C_8H_8O_4$, der gleichfalls als ein Derivat des Triketo-hexamethylens aufgefaßt wird.

Wir glauben jedoch, daß die Bildungsweise unseres Produktes eher für die benzoide, gewöhnliche Phloroglucinformel spricht, zumal uns die Natur des von Bülow und Wagner²⁾ als Phloracetophenon beschriebenen Körpers nicht aufgeklärt zu sein scheint.

Acetylierung des Phloracetophenon-3.ω-dicarbon-säureesters.

10 g reiner, jedenfalls vom Lacton $C_{12}H_{10}O_7$ gänzlich freier Ester wurden mit 100 ccm Essigsäureanhydrid und 2.5 g geschmolzenem Natriumacetat zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann behandelte man die rotbraune Lösung mit 500 ccm Eiswasser, wobei schließlich ein halbfester, schmieriger Niederschlag blieb. Man gab verdünnte Salzsäure zu, ließ absetzen und filtrierte. Das gut ausgewaschene Harz wurde noch feucht mit 30 ccm Alkohol verrieben, der massive Krystalle und Nadeln ungelöst ließ. Sie wurden abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol nachgewaschen. Ihre Menge war 4.5 g. Das Filtrat wurde mit Alkohol verdünnt, mit Tierkohle behandelt und eingeeengt, wobei es noch 1.3 g Krystalle lieferte. Beide Portionen wurden vereinigt und mit verdünnter Sodalösung verrieben. Ungelöst blieben 4.1 g massive gegen 140° schmelzende Krystalle und aus dem Filtrat konnten durch Schwefelsäure 1.6 g Nadeln ausgefällt werden, die gereinigt sich als das bei 197° schmelzende Acetylderivat des Lactons $C_{12}H_{10}O_7$ erwiesen (Mischprobe und Analyse).

Der nicht krystallisierende Rückstand der alkoholischen Lösung wurde durch einstündiges Kochen mit 10 Raumteilen Bromwasserstoffsäure (1.49) und 5 Tln. Eisessig verseift.

Der abgeschiedene Niederschlag wurde in der Kälte abfiltriert (1.8 g) und aus viel heißem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhielt 1 g farblose Nadeln vom Schmp. 302° , deren Analyse die Werte für die später beschriebene Säure $C_{11}H_8O_6$ ergab:

$C_{11}H_8O_6$. Ber. C 55.93, H 3.39.
Gef. » 55.98, » 3.57.

¹⁾ B. 45, 418 [1912].

²⁾ B. 34, 1798 [1901].

Diacetyl-4.6-dioxy-cumarin- β -essig-3(5?)-carbon-
säureester.

Die bei der Acetylierung gewonnenen massiven, gegen 140° schmelzenden Krystalle wurden für die Analyse aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Man erhielt farblose, schwere, glänzende Rhomboeder vom Schmp. $142-143^{\circ}$. Sie wurden bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{20}H_{20}O_{10}$. Ber. C 57.14, H 4.76, Mol.-Gew. 420.
Gef. » 56.78, 56.89, » 4.83, 4.86, » 441 (in Benzol).

Die Substanz ist in Wasser und verdünntem Alkali unlöslich, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Äther.

Oxydation des Diacetyl-4.6-dioxy-cumarin- β -essig-
3(5?)-carbonsäure-diäthylesters.

5 g des bei $142-143^{\circ}$ schmelzenden Derivates wurden in 250 ccm frisch destilliertem, trockenem Aceton gelöst und im Laufe von vier Stunden unter dauerndem Rühren mit 5 g Kaliumpermanganat versetzt ($8\frac{O}{2}$).

Man verdampfte schließlich das Aceton und löste den Rückstand in wäßriger, schwefliger Säure auf, die dann öfters mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Dessen Abdampfungsrückstand gab, in 25 ccm Benzol aufgenommen, 1 g farblose, kurze, schief abgeschnittene Prismen und nach dem Einengen noch 0.5 g. Für die Analyse wurde die Substanz aus wenig heißem Benzol oder Eisessig umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{20}H_{20}O_{13}$ (468). Ber. C 51.28, H 4.27.
Gef. » 51.33, 51.31, » 4.35, 4.37.

Das Produkt schmilzt bei $169-170^{\circ}$.

Es ist in Chloroform und heißem Alkohol leicht löslich, ziemlich leicht in heißem Wasser und Äther, schwer in heißem Ligroin. Wäßrige Soda nimmt es leicht auf, Kaliumbicarbonat gibt ein in Nadeln ausfallendes Kaliumsalz. Alkoholisches Eisenchlorid bringt eine violette Färbung hervor.

Es gelang nicht, unter den Produkten der Verseifung (von 0.3 g) mit Bromwasserstoffsäure bei 100° Oxalsäure nachzuweisen.

4.6-Dioxy- β -methyl-cumarin-3-(oder -5)-carbonsäure.

Diese Säure wurde durch saure Verseifung der nicht krystallisierenden Produkte bei der Acetylierung des Jerdanschen Esters erhalten.

In glatter Weise entsteht sie jedoch aus dem bei 142° schmelzenden Derivat des letzteren: 2 g davon wurden mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure und 10 ccm Eisessig eine Stunde gekocht. Dabei oder nach dem Erkalten schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, dessen Menge 0.95 g oder 85 % der Theorie betrug. Die Säure wurde aus 300 Tln. kochendem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

$C_{11}H_8O_6$. Ber. C 55.93, H 3.39.
Gef. » 55.84, » 3.38.

Die Säure schmilzt bei $300-302^{\circ}$ unter Gasentwicklung (Kohlendioxyd).

Sie ist in einigen 100 Tln. heißem Eisessig oder Alkohol löslich, sonst fast unlöslich. Soda löst leicht, Eisenchlorid gibt eine violette Färbung.

Die Säure erwies sich nach allen Eigenschaften als identisch mit einer Vergleichsprobe, die in der früher¹⁾ angegebenen Weise aus dem Phloracetophenon-3.5. ω -tricarbonsäureester durch Acetylierung und Verseifung hergestellt war. Die Formel dieser Säure war damals zu $C_9H_6O_5$ angenommen worden:

$C_9H_6O_5$. Ber. C 55.67, H 3.10.
 $C_{11}H_8O_6$. » » 55.93, » 3.39.
Gef. » 55.67, 55.82, » 3.49, 3.43.

Die gefundenen Werte stimmen aber ebensogut auf die wirklich zutreffende Formel. Die Säure $C_{11}H_8O_6$ konnte übrigens auch aus dem früher beschriebenen²⁾, bei 145° schmelzenden Acetylderivat der Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ erhalten werden, so daß auch dieses als Cumarinabkömmling aufzufassen ist und seine Formel $C_{21}H_{20}O_{12}$ sein muß.

Versuch der Veresterung.

Die Säure blieb bei sechsständigem Kochen mit 100 Tln. gesättigter absolut-alkoholischer Salzsäure völlig unverändert.

4.6-Diacetyl-dioxy- β -methyl-cumarin-3-(oder -5)-carbonsäure.

2 g Säure $C_{11}H_8O_6$ wurden mit 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde durch angesäuertes Eiswasser zersetzt, wobei das Produkt teils als Niederschlag sich abschied, teils aus dem Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Beide Teile wurden zusammen aus Alkohol umkrystalliert (2 g) und dann mit Sodalösung

¹⁾ B. 44, 1878 [1911]. ²⁾ B. 44, 1881 [1911].

verrieben. Der darin unlösliche Anteil (0.06 g) stellte aus wenig Alkohol umkrystallisiert glänzende Nadeln vom Schmp. 135° dar, die mit dem unten erwähnten Derivat des Körpers $C_{10}H_8O_4$ (Schmp. $138-140^{\circ}$) eine starke Depression gaben.

Der von Soda aufgenommene Körper wurde durch Schwefelsäure wieder ausgefällt und aus 80 ccm Alkohol umgelöst, woraus sich 1 g farblose glänzende Nadeln abschieden, die gegen 230° schmolzen, nachdem sie schon 20° vorher begonnen hatten sich zu zersetzen.

$C_{15}H_{12}O_8$ (320). Ber. C 56.25, H 3.75.

Gef. » 56.25, » 3.85.

Der Körper ist in heißem Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol von 78° ziemlich schwer löslich; sehr wenig in Chloroform, Äther und Benzol. Aus Eisessig krystallisiert er in Blättchen.

Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure $C_{11}H_{10}O_6$,
Bildung von 4.6-Dioxy- β -methyl-cumarin.

0.5 g Säure wurden mit 5 ccm Anilin eine Stunde im Wasserbad erhitzt, wobei die Substanz allmählich unter Entwicklung von Gas, das als Kohlendioxyd nachgewiesen wurde, in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde ohne Rücksicht auf den inzwischen entstandenen neuen Niederschlag verdünnte Salzsäure zugefügt und die ausgefallenen Krystalle abgesaugt. Sie wurden zuerst in heißem Alkohol mit Tierkohle behandelt, durch Wasser wieder abgeschieden und dann aus heißem Eisessig umgelöst. Man erhielt so 0.3 g stickstofffreie, farblose, vierseitige, spitzige Blättchen, die bei $277-279^{\circ}$ nicht sehr scharf unter Bräunung schmolzen.

$C_{10}H_8O_4$ (192). Ber. C 62.50, H 4.16.

Gef. » 62.39, 62.41, » 4.38, 4.36.

Die Substanz löst sich in der Hitze ziemlich leicht in Aceton, Alkohol, Eisessig, Essigester, schwer in Äther, heißem Wasser und Benzol, fast nicht in Petroläther. Sie löst sich in Soda farblos auf. Ihre wäßrige Lösung reagiert ziemlich stark sauer. Alkoholisches Eisenchlorid färbt violett.

Für das aus Phloroglucin und Acetessigester erhaltene Produkt $C_{10}H_8O_4$ werden der Schmp. $282-284^{\circ}$ und ähnliche Löslichkeiten angegeben¹⁾ (allerdings das Ausbleiben der Eisenchlorid-Reaktion), so daß an der Identität nicht zu zweifeln ist. Zum Vergleich haben wir noch das Acetylderivat unserer Substanz dargestellt, das bei $138-140^{\circ}$ schmolz ebenso wie das von v. Pechmann bereitete Derivat.

¹⁾ v. Pechmann und Cohen, B. 17, 2189 [1884].

Neue Darstellungsweise des Phloracetophenon-3.5-dicarbonsäureesters.

(Nach Versuchen von Dr. R. W. Leuchs.)

13.5 g Phloroglucin-dicarbonsäureester ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden in 100 ccm Ligroin auf dem Wasserbad gelöst und mit $\frac{1}{2}$ —1 g wasserfreiem Eisenchlorid versetzt. Dann gab man durch den Kühler 5 g Acetylchlorid (ber. 3.9 g) ziemlich schnell zu. Durch halbstündiges Erhitzen wurde die Umsetzung zu Ende geführt, worauf man das heiße Ligroin abgoß und den dunklen Bodensatz noch zweimal mit weniger Ligroin auskochte. Man verdampfte dieses und nahm den Rückstand in Alkohol auf, aus dem sich 4—4 $\frac{1}{2}$ g rötliche Krystalle abschieden, die gegen 120° schmolzen. Durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol wurden sie ohne wesentlichen Verlust in farblose, seiden-glänzende Nadeln vom Schmp. 129°¹⁾ verwandelt. Die Ausbeute ist etwa 30%. Größerer Überschuß von Acetylchlorid oder kürzeres wie längeres Kochen sind ohne günstigen Einfluß.

Acetylierung des

Phloracetophenon-3.5-dicarbonsäureesters (R. W. L.).

2.2 g Keton wurden mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid und $\frac{1}{3}$ Tl. geschmolzenem Acetat eine Stunde gekocht. Dann ließ man die rote Lösung über Nacht mit salzsaurem Wasser stehen. Es blieb ein halbfester Niederschlag, der mit wenig Alkohol verrieben wurde. Man erhielt 0.4 g kaum gefärbte Krystalle und noch 0.2 g aus der Mutterlauge. Das Rohprodukt wurde mit sehr verdünnter Sodalösung ausgewaschen und aus 20 Tln. heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man gewann so 0.45 g farblose, vierseitige Tafeln vom Schmp. 126—127°, die über Schwefelsäure getrocknet wurden.

$$\begin{array}{l} \text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{11}. \\ \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{10}. \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{11}. \\ \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{10}. \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Ber. C } 57.14, \text{ H } 4.76, \\ \text{Gef. } \gg 57.13, \gg 4.84, \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Mol.-Gew. } 462. \\ \phantom{\text{Mol.-Gew. }} \gg 420. \\ \phantom{\text{Mol.-Gew. }} \gg 456.2) \end{array} \right.$$

Die Substanz ist in Aceton und Eisessig sehr leicht löslich; in Benzol und Chloroform leicht, in Äther und heißem Ligroin ziemlich löslich.

Verseifung des Acetylderivates (R. W. L.).

2.6 g Substanz wurden in 26 ccm heißem Eisessig gelöst. Bei Zugabe von 26 g Bromwasserstoffsäure von 48% entstand ein Nieder-

¹⁾ Vergl. B. 44, 1882 [1911].

²⁾ Eine 4.1-prozentige Lösung in Benzol gab eine Depression von 0.45°.

schlag von Nadeln, der aber bald wieder verschwand. Man kochte eine Stunde, verdünnte mit Wasser und saugte die ausgefallene rötliche Substanz (1.1 g) ab.

Für die Analyse wurde sie aus 20 Tln. heißem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhielt leichte farblose Nadeln vom Schmp. 249—251°, die bei 100° getrocknet wurden.

$C_{12}H_{10}O_5$ (234). Ber. C 61.56, H 4.27.

Gef. » 61.96, 61.45, » 4.56, 4.36.

Die Substanz ist in Aceton, Alkohol, Essigester ziemlich löslich, in Chloroform ziemlich schwer, sehr schwer in heißem Benzol, Äther und heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. Bicarbonat nimmt sie allmählich auf. Sie gibt mit dem Dioxy-methyl-cumarin eine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf etwa 230°.

Das Acetylderivat wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt und isoliert. Ausbeute 0.4 g aus 0.4 g. Für die Analyse wurde es aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt darin in der Kälte schwer lösliche, glänzende, dünne Prismen vom Schmp. 128—129°, die über Schwefelsäure getrocknet wurden.

$C_{14}H_{12}O_6$. Ber. C 60.87, H 4.35, Mol.-Gew. 276.

$C_{16}H_{14}O_7$. » » 60.38, » 4.40, » 318.

Gef. » 60.59, » 4.47, » 318.¹⁾

Der Schmelzpunkt der Substanz wird durch Beimengung des Derivates (138—140°) von $C_{10}H_8O_4$ auf etwa 110° erniedrigt.

Darstellung des Lactons von Jordan.

Die verwendeten Mengen waren: 40 g frisch destillierter Aceton-dicarbonsäureester (2 Mol.), 200 ccm über Natrium getrocknetes Benzol und 7 g fein verteiltes Natrium (6.83 g = 3 At.).

Das Erhitzen auf dem Wasserbad wurde schon vor völliger Auflösung des Metalls begonnen und 5—6 Stunden fortgesetzt. Dann versetzte man mit 300 ccm Eiswasser und 9-n. Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion. Die nötige Menge waren 23 ccm oder $\frac{2}{3}$ des Äquivalents. Nun trennte man die Benzolschicht ab, die nur wenig Substanz enthielt, zog noch einige Male mit Chloroform aus und fällte mit verdünnter Schwefelsäure. Der gelbliche Niederschlag wurde abgesaugt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute war 18 g einschließlich von 1 g, das aus dem Filtrat mit Chloroform extrahiert wurde. Das Rohprodukt schmolz bei 183°; es kann ohne weiteres verwendet werden. Farblose Krystalle vom Schmp. 187° (Gelbfärbung von 180° an) erhält man durch Umlösen aus Eisessig.

Das Lacton ist in Wasser, Äther und Ligroin kaum löslich, in heißem Chloroform und Benzol ziemlich schwer, leicht in heißem Eisessig. Es verlangt davon etwa 7 Tle. und krystallisiert daraus

¹⁾ In 2.2-prozentiger Eisessiglösung.

zuerst in Blättchen, die später ein mikrokristallinisches Pulver geben. Es löst sich farblos in Alkalien, Soda und sogar in wäßrigem Natriumacetat.

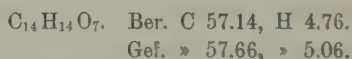
Mit alkoholischem Eisenchlorid gibt es eine grünlich violette Flüssigkeit. Entgegen der Angabe von Jerdan zeigt das reine Lacton mit konzentrierter oder verdünnter Salpetersäure keine Rotfärbung, auch nicht bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Einige Nebenprodukte der Kondensation finden sich in dem Chloroformauszug der essigsäuren Lösung; gelegentlich auch der schwefelsäuren. Der nach dem Verdampfen bleibende Rückstand wurde durch Aufnehmen in wenig Alkohol zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle ($\frac{1}{2}$ —1 g) wurden zunächst durch Waschen mit Natriumacetatlösung vom Lacton befreit.

Durch Aufnehmen in viel heißem Chloroform und Abkühlen erhielt man gewöhnlich geringe Mengen in Eisessig schwer lösliche, gegen 285° sich zersetzende Blättchen.

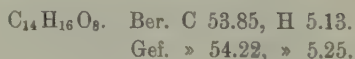
Der in Chloroform lösliche Anteil gab aus Eisessig umkrystallisiert häufig schwach grünliche Nadeln, die gegen 243° unter Zersetzung schmolzen, und das Filtrat nach dem Verdünnen mit Wasser neben weiteren Mengen davon farblose Tafeln vom Schmelzbereich 185 — 190° . Bisweilen erhielt man auch nur diese und keine Nadeln.

Die Nadeln wurden für die Analyse aus heißem Eisessig umkrystallisiert.



Die Nadeln lösen sich in Kalilauge mit gelber Farbe, ebenso in Vitriolöl. Alkoholisches Eisenchlorid färbt braun.

Die Tafeln wurden aus heißem Alkohol in Form kurzer massiver Prismen vom Schmp. 192° erhalten.



Die Substanz ist in Chloroform, warmem Eisessig und Alkohol leicht löslich, in Äther und heißem Benzol ziemlich schwer. Soda nimmt sie mit gelber Farbe auf; alkoholisches Eisenchlorid mit rot-violetter.

Verseifung des Lactons $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7$ zum 4.6.- β -Trioxycumarin $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5$.

3 g Lacton wurden in je 30 ccm Bromwasserstoffsäure (1.49) und Eisessig heiß gelöst und 40 Minuten gekocht. Ein Niederschlag fiel

weder beim Abkühlen noch beim Verdünnen mit Wasser. Man dampfte deshalb im Vakuum zur Trockne, nahm in 200 ccm Wasser auf, kochte mit Tierkohle und schüttelte das Filtrat einige Male mit Essigester aus. Dessen Rückstand behandelte man wieder in Wasser mit Tierkohle, worauf man die Lösung im Vakuum auf 20 ccm eingengte. Dabei schieden sich feine, fast farblose Nadeln ab, die in Essigester völlig löslich waren, rasch erhitzt bei $180-190^{\circ}$ aufschäumten, wieder erstarrten, und sich von 210° an nach und nach zersetzten. Zur Analyse diente die aus Wasser noch einmal umkrystallisierte Substanz. Lufttrocken enthielt sie 2 Moleküle Wasser, das im Vakuum bei 100° ausgetrieben wurde.

$C_9H_6O_5 + 2H_2O$ (230). Ber. H_2O 15.65. Gef. H_2O 15.27, 15.50.

In 14 Tagen wurde an der Luft weniger als 1 Molekül sehr langsam wieder aufgenommen. Die wasserfreie Substanz wurde verbrannt.

$C_9H_6O_5$ (194). Ber. C 55.67, H 3.10.
Gef. » 55.64, 55.46, » 3.10, 2.91.

Der getrocknete Körper zersetzt sich von 210° unter Sintern und Braunfärbung und ist bei $240-250^{\circ}$ völlig geschmolzen.

Er ist in Alkohol leicht löslich, in Aceton, Eisessig ziemlich, in Äther und Chloroform sehr wenig, in heißem Wasser schwer löslich. Er wird von Natriumacetat in Wasser nicht, leicht und ohne Farbe von Sodalösung aufgenommen und durch Säuren wieder ausgefällt. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus sauer und gibt mit Eisenchlorid eine tintenartige Färbung.

Acetylierung des Lactons.

10 g nicht weiter gereinigtes Lacton wurden mit 100 ccm Essigsäureanhydrid und 3 g frisch geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann kühlte man die sehr bald dunkelrot gewordene Lösung auf 0° ab und saugte nach einigen Stunden die ausgefallenen Krystalle ab, die mit Anhydrid und Äther nachgewaschen wurden. Ihre Menge war 7 g. Derivat I.

Das Filtrat wurde im Vakuum auf 15 ccm eingengt. Beim Erkalten entstand eine zweite Fällung, die wie zuvor behandelt und dann noch mit Wasser salzfrei gewaschen wurde. Menge 0.4 g. Derivat II.

Die bleibende Mutterlauge enthielt noch einiges von den zwei Derivaten, außerdem ein drittes, das wie I bei 197° schmolz. Doch wird ihre Trennung durch die Anwesenheit von harzigen Stoffen zu sehr erschwert.

Derivat I.

Die Substanz wurde für die Analyse unter Zusatz von Tierkohle aus kochendem Eisessig oder Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadeln wurden über Kali getrocknet.

$C_{18}H_{16}O_{10}$ (392).	Ber. C 55.10,	H 4.08,	$3C_2H_4O_2$ 45.9.
$C_{16}H_{14}O_9$ (350).	» » 54.86,	» 4.00,	$2C_2H_4O_2$ 34.3.
	Gef. » 54.82, 55.25, 54.62,	» 4.43, 4.22, 4.19,	» 44.8 ¹⁾ .

Das Derivat sintert von 185° an und schmilzt bei 196–197°.

Es ist in heißem Ligroin sehr wenig, in Äther sehr schwer, in Chloroform leicht löslich.

Es wird nicht von Natriumacetat, wohl aber von Sodalösung aufgenommen. Alkoholisches Eisenchlorid gibt braune Enolreaktion.

Verseifung des Diacetyl-lactons.

3 g reines Derivat wurden in 50 ccm heißem Eisessig gelöst und mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure versetzt. Anfangs gab es eine klare Lösung, aber bald trat ein krystallinischer Niederschlag auf. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen fügte man noch 20 ccm der Mineralsäure zu und erhitzte weiter 15 Minuten. Dann kühlte man in Eis und saugte die Krystalle ab: 0.4 g.

Das Filtrat gab mit Wasser verdünnt eine Abscheidung von 0.4 g amorpher Substanz und aus der bleibenden Mutterlauge konnten in der beim Lacton angegebenen Weise etwa 0.2 g des Körpers $C_9H_6O_5$ in zunächst sehr unreiner Form isoliert werden. Die gereinigte und getrocknete Substanz gab folgende Werte:

$C_9H_6O_5$.	Ber. C 55.67,	H 3.10.
	Gef. » 55.77, 55.54,	» 3.39, 3.42.

Der bei der Verseifung ohne weiteres ausfallende Stoff wurde für die Analyse aus viel heißem Eisessig mit Tierkohle umgelöst. Man erhielt fast farblose winzige Blättchen, die bei 100° im Vakuum getrocknet wurden.

$C_{12}H_8O_8$.	Ber. C 51.43,	H 2.86.
	Gef. » 51.60, 51.45,	» 2.78, 3.15.

Der Körper färbt sich von 240° an rot und schmilzt um 260° unter Zersetzung. Er ist in heißem Benzol sehr schwer löslich, auch in Aceton; letzteres gibt eine blau fluorescierende Flüssigkeit. Er krystallisiert daraus in sehr kleinen vierseitigen Blättchen.

Acetylderivat II des Lactons.

Der nach obiger Vorschrift erhaltene Stoff wurde für die Analyse aus 30 Tln. heißem Eisessig umgelöst. Man erhielt schön gelbe Nadeln, die bei 100° im Vakuum getrocknet wurden.

¹⁾ Acetylbestimmung nach Wenzel: M. 18.659. Es findet wohl zugleich eine Essigsäurebildung aus der Seitenkette statt. Vgl. das Verhalten des Phloracetophenons, B. 45, 424 [1912].

Anhydrid des Di- und des Triacetyl-lactons.

$(C_{16}H_{12}O_8)_x$ (352) _x .	Ber. C 57.83,	H 3.64.
$(C_{18}H_{14}O_9)_x$ (374) _x .	» » 57.75,	» 3.74.
	Gef. » 57.43, 57.41,	» 4.24, 3.83.

Die Substanz schmilzt gegen 237°.

Sie ist in Chloroform ziemlich löslich, sehr schwer in heißem Alkohol. Sie wird von Soda nicht aufgenommen, von Ammoniak allmählich mit gelber Farbe, ebenso von Kalilauge mit himbeerroter, die wieder vergeht. Sie gibt keine Enolreaktion. In Vitriolöl löst sich der Stoff mit eosinroter Farbe, die auch bei 240° noch besteht.

Verseifung mit Jodwasserstoffsäure.

0.4 g des Körpers wurden in 12 ccm heißem Eisessig gelöst und nach Zugabe von 8 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht. Aus der anfangs klaren Lösung hatten sich bald einheitliche kleine, fast farblose Nadeln abgeschieden, die abgesaugt und mit Eisessig und Wasser gewaschen wurden. Ihre Menge war 0.26 g. Sie wurden bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{17}H_{14}O_9$? (362).	Ber. C 56.36,	H 3.86.
	Gef. » 56.56, 56.36, 56.61,	» 3.85, 3.71, 3.73.

Die Substanz ist in den meisten Mitteln nicht oder kaum löslich. Mit Soda bildet sie eine gelbe Lösung; Säure fällt den Stoff amorph. Er schmilzt bis 360° nicht, fängt nur an zu sintern und sich zu bräunen.

Alkoholanolagerung an das Lacton $C_{12}H_{10}O_7$.

20 g aus Eisessig umkrystallisiertes Lacton wurden mit 100 ccm 5-prozentiger alkoholischer Salzsäure 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann kühlte man in einer Kältemischung und saugte die ausgefallenen Krystalle ab: Menge 15 $\frac{1}{2}$ g.

Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck auf etwa 20 mm eingeengt und lieferte ein oder zwei weitere Krystallisationen von 2.5 g.

Diese letzten Fraktionen enthielten gewöhnlich ein bei 176° schmelzendes Nebenprodukt, das man durch rechtzeitiges Unterbrechen der Abscheidung als später ausfallend bis zu einer Menge von 0.5 g ohne weiteres rein erhalten konnte. Im andern Falle mußte man die damit verunreinigten Esteranteile mit etwa 20 Tln. Ligroin auskochen, wobei es entweder ungelöst blieb oder sich nach dem Abkühlen fest an die Wände setzte, während der Ester mehr lose Krystalle bildete. Die Gesamtausbeute an diesem Nebenprodukt betrug 0.7—1 g.

Der so gewonnene Ester enthielt kein Lacton mehr, da er an Natriumacetatlösung nur Spuren abgab. Zur weiteren Reinigung wurde er aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei in der Mutterlauge noch geringe Mengen des Nebenprodukts blieben.

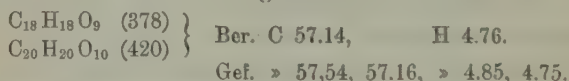
Der Ester schmilzt bei 92—93°. Er ist in Chloroform, Aceton, Benzol, Essigester, heißem Alkohol sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Eisessig, warmem Äther und kochendem Ligroin, schwer in kaltem. Er krystallisiert aus diesen Mitteln in prismatischen Säulen mit schiefen Endflächen. Er wird leicht von wäßriger Soda aufgenommen, jedoch nicht von Acetat.

Durch saure Verseifung wird er in das Lacton zurückverwandelt, das dann in der oben angegebenen Weise weiter verändert wird.

Der bei der Isolierung des Esters erhaltene amorphe Rückstand wurde acetyliert, wie anschließend beschrieben wird.

Acetylderivat vom Schmp. 155°.

Die aus 40 g Lacton bleibende Menge von 10 g wurde mit 2 g trockenem Natriumacetat und 50 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde über freier Flamme gekocht. Die erkaltete Lösung wurde durch viel schwefelsaures Wasser zersetzt und das ungelöste halbfeste Öl mit wenig Alkohol verrieben, aus dem sich 6 g krystallinisches Pulver abschieden. Bei der Behandlung mit wäßriger Soda ging die Hauptmenge, die sich als das bei 197° schmelzende Derivat des Lactons erwies, in Lösung. Der unlösliche Körper wurde aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es fielen 0.5 g längliche, meist rechtwinklige Blättchen aus, die für die Analyse nochmals umgelöst und bei 100° und 12 mm getrocknet wurden.



Der Stoff schmilzt scharf bei 154—155°.

Durch Beimengung des bei 162° schmelzenden Isomeren (s. unten) tritt eine Erniedrigung ein. Auch unterscheidet er sich von diesem durch die Krystallform und durch die größere Löslichkeit, z. B. in Aceton.

Er ist in Aceton, Eisessig, Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol, wenig in Äther, sehr schwer in Petroläther. Alkoholisches Eisenchlorid gibt keine Farbbänderung.

Anhydrid $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_7$ des Phloracetophenon-dicarbonsäureesters.

Der als Nebenprodukt der Alkohol-Anlagerung an das Lacton erhaltene Körper wurde für die Analyse aus 40 Raumteilen absolutem

Alkohol unter Zufügung von Tierkohle umkrystallisiert. Die abgeschiedenen farblosen Nadeln wurden bei 100° getrocknet.

$C_{14}H_{14}O_7$ (294). Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 56.92, 57.58, » 4.95, 4.63.

Die Substanz schmilzt bei 175—176°.

Sie löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig und Aceton, sehr schwer in Äther, in heißem Ligroin und Wasser nur sehr wenig. Sodalösung nimmt sie mit gelblicher Farbe auf. Sie gibt mit alkoholischem Eisenchlorid eine rotviolette Flüssigkeit.

Acetylierung des Anhydrids.

0.5 g wurden eine Stunde am Rückflußkühler acetyliert. Beim Abkühlen fielen farblose Krystalle aus, die abgesaugt und mit Wasser salzfrei gewaschen wurden. Sie waren identisch mit denen, die sich aus dem Filtrat auf Zusatz von Wasser abschieden. Ihre ganze Menge war 0.7 g.

Sie wurden für die Analyse aus heißem Alkohol umgelöst und bei 100° getrocknet.

$C_{18}H_{18}O_9$ (378) } Ber. C 57.14, H 4.76.
 $C_{20}H_{20}O_{10}$ (420) } Gef. » 57.15, » 5.03. Mol.-Gew. 438.¹⁾

Das Derivat krystallisiert in farblosen Rhomboedern oder massiven Tafeln, die bei 161—162° schmelzen. Auch zuerst in der Hitze ausfallende Nadeln gehen in diese Form über. Es ist in Chloroform leicht löslich, schwerer in Aceton, Essigester, Benzol, Eisessig, ziemlich wenig in Alkohol, sehr schwer in Äther und heißem Ligroin. Alkalilauge nimmt es nicht auf; alkoholisches Eisenchlorid ist ohne Wirkung.

Verseifung des Anhydrids $C_{14}H_{14}O_7$ und seines Acetyl-derivats.

Sie wurde durch einstündiges Kochen mit 5 Tln. Eisessig und 20 Tln. Bromwasserstoffsäure bewirkt. Wir erhielten in beiden Fällen als einziges krystallisiertes Produkt die Säure $C_9H_6O_5$ in einer Ausbeute von etwa 50 % der berechneten.

Phloracetophenon (R. W. L.).

Dieses Keton entstand in guter Ausbeute (gegen 80 % der Theorie) beim einstündigen Erhitzen des Lactons und Esters von Jordan und des Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$ mit der doppelten Menge Wasser im Rohr

¹⁾ In 1.46-prozentiger Eisessiglösung.

auf 160—170°. Der Rohrinhalt stellte bräunliche Krystalle dar, die zur Reinigung zweimal aus 50 Tln. heißem Wasser unter Zufügung von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Man erhielt so gut wie farblose Nadeln, die lufttrocken 1 Mol. Wasser enthielten, das bei 100° und 15 mm ausgetrieben wurde.

$C_8H_8O_4 + H_2O$. Ber. H_2O 9.67. Gef. H_2O 9.6.

$C_8H_8O_4$ (168). Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.52, » 4.77.

Die Eigenschaften des Körpers stimmen mit den von Heller¹⁾ für das Aceto-triketo-hexamethylen angegebenen im allgemeinen gut überein; nur zeigt unser Produkt nicht die schwach rosa Farbe, auch finden wir, daß nach dem Sintern von 200° an Schmelzen bei 218° (unkorr.) zu einem roten Öl stattfindet, während Heller 209—210° angibt. Ferner wirkt wäßriges Natriumacetat nicht besonders lösend auf die Substanz.

Das »Phloracetophenon« von C. Bülow und Wagner²⁾ hat Eigenschaften, die unser Stoff nicht zeigt: »bei 280° noch nicht geschmolzen, in heißem Wasser schwer löslich, mit Bleiacetat flockiger Niederschlag«.

21. R. Anschütz und Willy Zimmermann: Über die Umwandlung von 2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol in 2,6-Dinitro-4-azoxybenzol.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

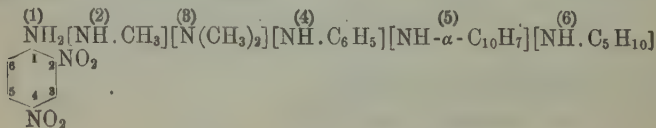
(Eingegangen am 20. Januar 1915.)

Im Verlauf der in den letzten Jahren im hiesigen Chemischen Institut wieder aufgenommenen Untersuchung über die halbseitige Reduktion aromatischer Polynitrosubstitutionsprodukte³⁾ wurde auch das 2,4,6-Trinitro-toluol in den Kreis der Versuche gezogen. Dabei

¹⁾ B. 45, 478 [1912].

²⁾ B. 34, 1798 [1901].

³⁾ Vergl. Z. Ang., Aufsatzteil 27, 352 [1914], dort sind bei der dritten Reihe von Dinitrosubstitutionsprodukten infolge eines Versehens die Atomzahlen bei Wasserstoff und Kohlenstoff der in 1-Stellung stehenden Gruppen weggelieben. Es muß heißen:



wiederholten wir u. a. den Versuch von Julius Berend Cohen und Henry Drysdale Dakin¹⁾ über die Reduktion von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Schwefelwasserstoff. Die beiden Forscher erhielten dabei das 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol, das sie zunächst als 2.4-Dinitro-6-hydroxylamino-toluol ansahen. Sie erhitzten die Hydroxylaminoverbindung mit konzentrierter Salzsäure und beobachteten dabei die Bildung einer farblosen, bei 212—213° schmelzenden Substanz, die sie zufolge von Analysen und einer Molekulargewichtsbestimmung für 2.4-Dinitro-6-toluidin hielten. Später erkannten Julius Berend Cohen und Douglas Mc Candish²⁾, daß das vermeintliche 2.4-Dinitro-6-hydroxylamino-toluol in der Tat 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol war, denn es ging mit Kaliumjodid und starker Salzsäure behandelt in das bei 168—169° schmelzende 2.6-Dinitro-4-amino-toluol über. Folglich konnte die bei 212—213° schmelzende, durch Kochen mit starker Salzsäure aus 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol erhaltene Substanz nicht 2.4-Dinitro-6-amino-toluol sein. Cohen und Dakin erklären: »We have not yet determined the structure of the compound in question, but from the foregoing it is evident that it is the 4-nitro- and not the 6-nitro-group which suffers reduction.«

Die ursprüngliche Annahme von Cohen und Dakin, daß die bei 212—213° schmelzende Substanz ein Dinitro-amino-toluol sei, war eigentlich schon durch den Mangel an Farbe ausgeschlossen, wenn auch Analysen und Molekulargewichtsbestimmung dafür zu sprechen schienen. Allein sowohl die Analysen als die Molekulargewichtsbestimmung sind unzutreffend. Die Substanz ist wie wir zeigen werden 2.6-Dinitro-azoxytoluol.

Die ausgezeichneten Untersuchungen Eugen Bambergers über Phenylhydroxylamin lehrten die merkwürdigen Umlagerungen dieser Verbindung beim Behandeln mit Mineralsäuren in *p*-Amino-phenol³⁾ und mit Alkalien in Anilin und Azoxybenzol⁴⁾ kennen. In dem 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol ist die *para*-Stellung zum Oxyamidyl besetzt und die Umlagerung in ein *p*-Amino-phenol dadurch ausgeschlossen. In der Tat wandelt sich das 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure glatt in das von den HHrn. Cohen und Dakin übersehene 2.6-Dinitro-4-amino-toluol und das von ihnen verkannte 2.6-Dinitro-4-azoxytoluol um.

¹⁾ Soc. 81, 27 [1902].

²⁾ Soc. 87, 1265 [1905].

³⁾ B. 27, 1349, 1552 [1894].

⁴⁾ B. 33, 272 [1900].

Verfährt man genau nach der Vorschrift von Cohen und Dakin, suspendiert 20 g fein gepulvertes 2,4,6-Trinitro-toluol in 100 ccm absolutem Alkohol, fügt 0.5 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu, kühlt mit Eis, läßt unter häufigem Umschütteln Schwefelwasserstoffgas in das Reaktionsgemisch einströmen, so werden die schweren Krystalle des hellgelben Trinitro-toluols durch einen tief gelb gefärbten Niederschlag ersetzt. Man behandelt den Niederschlag mit heißem Alkohol, filtriert vom Schwefel ab, gießt das Filtrat in Wasser und filtriert. Der Rückstand wird im Soxhlet mit Benzol ausgezogen. In den ersten Auszügen befindet sich hauptsächlich das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin bei 155° schmelzende 2,4-Dinitro-6-amino-toluol. Aus den späteren Auszügen scheidet sich das bei 135–136° schmelzende 2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol ab.

A. F. Holleman und J. Böeseken¹⁾ haben gezeigt, daß bei der Reduktion von 2,4,6-Trinitro-toluol mit Schwefelammonium neben dem 2,6-Dinitro-4-amino-toluol in sehr kleiner Menge das 2,4-Dinitro-6-amino-toluol auftritt, das sich also auch, wie wir fanden, bei den von Cohen und Dakin eingehaltenen Reaktionsbedingungen bildet.

Kocht man 10 g 2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol 20 Minuten lang mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure, so löst es sich zum Teil und beim Erkalten bildet sich ein schwach gelb gefärbter Niederschlag 9.6 g. Zieht man den getrockneten Niederschlag mit kochendem Benzol aus, so löst er sich größtenteils auf. Beim Erkalten der filtrierten Benzollösung krystallisiert in fast farblosen Nadeln die bei 212–213° schmelzende Azoxyverbindung aus. Der in Benzol viel schwerer lösliche Rückstand von 3.1 g ist das salzsaure Salz des aus Alkohol in gelbroten, bei 168–169° schmelzenden Nadeln krystallisierenden 2,6-Dinitro-4-amino-toluols.

Filtriert man dagegen die kochende salzsaure Reaktionsflüssigkeit heiß, so scheidet sich beim Erkalten des Filtrates das unbeständige salzsaure Salz des 2,6-Dinitro-4-amino-toluol aus, das in Benzol unlöslich ist und beim Behandeln mit kochendem Alkohol zerfällt. Aus der alkoholischen Lösung des Salzes krystallisiert daher das 2,6-Dinitro-4-amino-toluol selbst.

Die Analysen des bei 212–213° schmelzenden 2,6-Dinitro-4-azoxytoluols gaben folgende Werte, die mit den von Cohen und Dakin erhaltenen Prozentzahlen verglichen zeigen, daß deren Stickstoffbestimmung besser auf 2,6-Dinitro-4-azoxybenzol als auf ein Dinitro-amino-benzol stimmt.

¹⁾ R. 16, 425 [1897].

0.1570 g Sbst.: 0.2396 g CO₂, 0.0412 g H₂O. — 0.2078 g Sbst.: 0.3156 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 30.6 ccm N (17°, 743.5 mm).

C₇H₇N₃O₄. Ber. C 42.60, H 3.50, N 21.30.

C₁₄H₁₀N₆O₉. » » 41.40, » 2.40, » 20.68.

Gef. » 41.62, 41.42, » 2.91, 2.56, » 20.62.

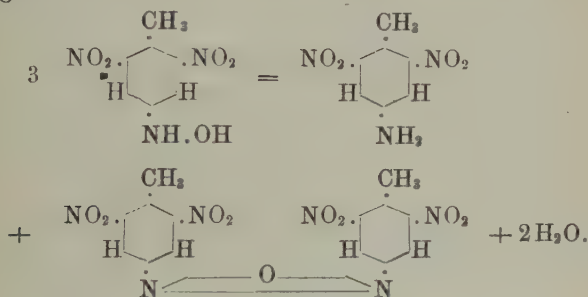
Cohen und Dakin. » » 42.35, » 3.44, » 20.80.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform gab folgenden Wert (Faktor 36.6):

0.178 g Sbst.: 21.796 g CHCl₃, 0.076° Siedepunkterhöhung.

C₁₄H₁₀N₆O₉. Ber. M 406. Gef. M 393.3.

Die Umwandlung von 2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure in 2,4-Dinitro-4-amino-toluol und 2,6-Dinitro-4-azoxytoluol vollzieht sich nach der Gleichung:



Bonn, 12. Januar 1915.

Sitzung vom 8. Februar 1915.

Vorsitzender: Hr. E. Beckmann, Vizepräsident.

Nachdem das Protokoll der Sitzung vom 25. Januar genehmigt ist, begrüßt der Vorsitzende den Redner des Abends, Hrn. A. Stock, Breslau.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Reiter, Dr. Fr., Berlin;	Halpern, Dipl.-Ing. Dr. D.,
Blicke, Fr., Berlin-Wilmersdorf;	Katzenfurt (Kr. Wetzlar);
Grasser, Ing. G., Graz;	Stahl, Dr. Erich, Charlotten-
Schmitz, Apotheker Wilh.,	burg;
Chemnitz;	Mitterhaußer, Dr. R., A.-G.,
Schönfeld, Dr. H., Berlin-Neu-	Pozsony, Ungarn;
kölln;	Wiechowski, Prof. Dr. W., Prag.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Geide, Dr. W., Schreiberstr. 6, Leipzig (durch A. Steche und W. Treff);
Mascioni, Dr. B., Gesellsch. für chemische Industrie, Basel (durch I. Schmid und G. Engi);
Heller, Erwin, Bambergerstr. 38, Berlin W. 30 (durch W. Traube und H. Pringsheim).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

938. Heinzelmann, R., Die Erfindungen auf dem Gebiete der Essigfabrikation. Berlin 1914.
2292. Kühl, H., Knothe, W., Die Chemie der hydraulischen Bindemittel. Leipzig 1915.

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

A. Stock: Überblick über die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen über die Borwasserstoff-Verbindungen. — Vorgetragen vom Verfasser.

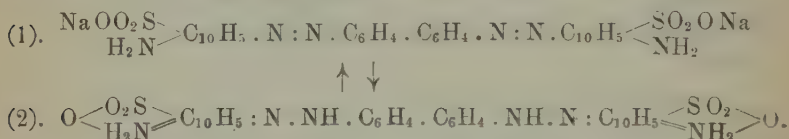
Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
E. Beckmann.	F. Mylius.

Mitteilungen.

22. A. Hantzsch: Blaue und rote Kongofarbstoffsäure; ein Beitrag zur Theorie der Indicatoren.

(Eingegangen am 20. Januar 1915.)

Der Kongofarbstoff dient bekanntlich als Indicator auf Grund der Tatsache, daß das Kongorot, das Natriumsalz der Benzidin-disazonaphthylamin-sulfonsäure in wäßriger Lösung beim Ansäuern durch Übergang in die freie Kongofarbstoffsäure blau wird. Zur Erklärung dieses Farbumschlages schien, ähnlich wie früher beim Helianthin, die übliche nächstliegende Annahme zu genügen, wonach das Kongorot-Salz ein echter Azokörper von der Formel (1), die blaue Säure dagegen ein chinoider Stoff ist, der in festem Zustand als ein inneres Salz von der Formel (2) besteht:



Diese weitverbreiteten Ansichten über die Azo-Indicatoren sind indessen schon nach meinen Untersuchungen über Helianthin¹⁾ nicht aufrecht zu erhalten; ihre Unhaltbarkeit läßt sich noch anschaulicher beim Kongofarbstoff auf Grund der folgenden Tatsachen nachweisen: Außer der blauen Kongosäure besteht eine gleich zusammengesetzte, also isomere rote Kongosäure. Diese rote Säure ist auch im festen Zustande, obgleich wahrscheinlich durch etwas isomere blaue Säure verunreinigt, zu isolieren; sie ist in reinem Zustande in den bereits bekannten roten Lösungen der blauen Säure in Alkohol²⁾ oder Aceton enthalten, wie sich aus dem Nachweis der optischen Identität dieser roten Säurelösung mit der roten Natriumsalzlösung ergibt.

Aber auch die üblichen Annahmen über die Bedingungen des Farbumschlages und die Ursache der Empfindlichkeit von Indicatoren sind nach den folgenden Beobachtungen sehr wesentlich zu modifizieren. Während die wäßrige Lösung des Kongorots schon durch Kohlensäure nach blau umschlägt, bleibt die alkoholische Lösung auch nach Zusatz von überschüssiger Mineralsäure noch lange rot und wird erst bei relativ starkem Ansäuern durch braune Zwischenfarbentöne rein blau; ebenso wird, was noch frappanter wirkt, eine

¹⁾ B. 46, 1537 [1913].

²⁾ Scholz, Z. El. Ch. 10, 549 [1904].

durch Mineralsäure gebläute wäßrige Kongofarbstofflösung durch Zusatz genügender Mengen von Alkohol oder Aceton wieder rot. Der Kongofarbstoff ist also in alkoholischer Lösung, ja schon in wäßriger Lösung bei Anwesenheit von Alkohol überhaupt kein Indicator für Säure oder Alkali bezw. H- oder OH-Ion. Unter gewissen später zu präzisierenden Bedingungen verläuft sogar der Farbumschlag rot $\rightarrow$ blau in derartig angesäuerten wäßrig-alkoholischen Lösungen wie ein Zeitphänomen nach Art der intramolekularen Umlagerungen.

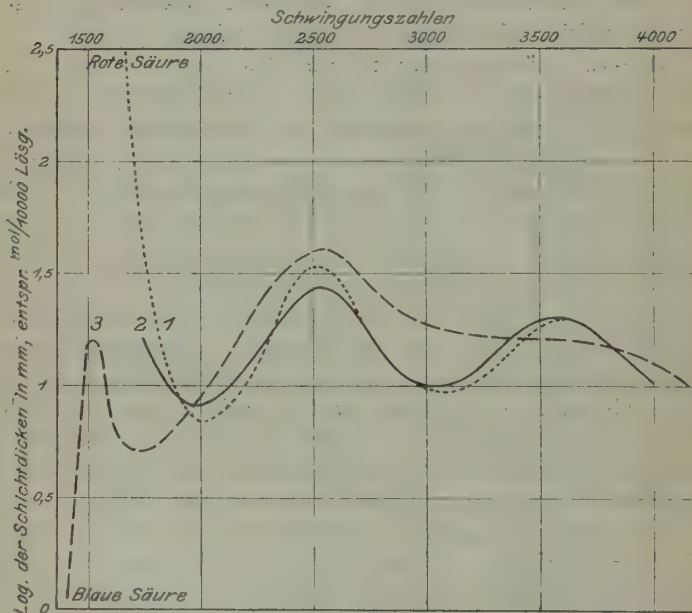
Schon hieraus, und vor allem aus der bereits oben erwähnten optischen Identität des weitgehend ionisierten Natriumsalzes mit der in Alkohol kaum ionisierten, in ihm wohl überwiegend als inneres Sulfonat gelösten Säure bestätigen sich die schon aus meinen früheren optischen Untersuchungen hervorgehenden Sätze auch bei einem Indicator: daß sowohl die Dissoziation als auch die Salzbildung bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung optisch indifferente Vorgänge sind — oder mit anderen Worten, daß Säure, Alkalisalze und Ionen von völlig gleicher Konstitution auch optisch identisch sind.

Alle diese Lösungen lassen sich aber auch, wenigstens unter gewissen Bedingungen, zufolge ihrer ultramikroskopischen Untersuchung optisch leer, also moldispers und nicht kolloid erhalten; sie verändern ferner beim Übergang in den kolloidalen Zustand ihre Farbe nicht nach Art des Indicator-Farbumschlags; denn die Farbe wird hierbei höchstens graduell schwach nuanciert, und zwar zweifellos durch die starke Oberflächenreflexion der grobdispersen Teilchen, die auch der festen Kongosäure eigentümlich ist. Aus diesen Tatsachen folgt: die Farbumschläge der Indicatoren können nicht, wie dies noch jetzt in einigen und zwar gerade in sonst modernen Lehrbüchern geschieht, physikochemisch auf Veränderungen des Dissoziationsgrades oder, wie das neuerdings versucht worden ist¹⁾, kolloidchemisch auf Veränderungen des Dispersitätsgrades, sondern nur rein chemisch auf Veränderung der Konstitution, also auf Isomerie zurückgeführt werden. Isomere Indicatoren sind also in Form der roten und blauen Kongosäure auch isoliert worden; sie bilden, ähnlich den zahlreichen chromoisomeren Salzen, aber auch ähnlich den Keto-Enol-Isomeren, in Lösung Gleichgewichte, deren Lage in erster Linie durch die spezifische Natur der Lösungsmittel, und erst in zweiter Linie durch die Anwesenheit von Säure oder Alkali, d. i. die Konzentration von H- oder OH-Ion, bedingt wird. Denn auch bei Abwesenheit von Säure

¹⁾ Wo. Ostwald. Z. f. Kolloidchem. **10**, 97 [1912]; vergl. hierzu A. Hantzsch, ebenda **15**, 79 [1914].

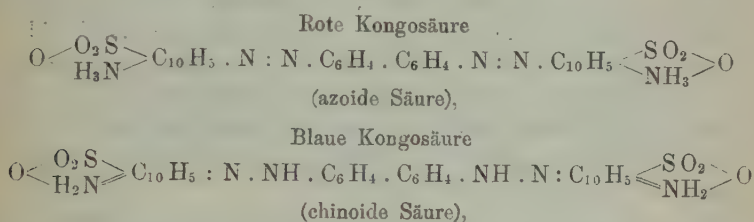
oder Alkali lassen sich je nach der Natur der Medien von der Kongofarbstoffsäure die zwei farbverschiedenen (blauen und roten) Lösungen herstellen, deren eine die Farbe bzw. Lichtabsorption des Indicators in wäßrigem Alkali, und deren andere die Farbe des Indicators in wäßriger Säure besitzt. Die Anwendung derartiger Chromoisomere (wie Kongo und Helianthin) als Indicatoren, ist also auf wäßrige Lösungen beschränkt und beruht dann darauf, daß in rein wäßriger Lösung, aber nur in dieser, das eine Chromoisomere »alkalischstabil« und das andere »säurestabil« ist. Die bekannte Unempfindlichkeit vieler Indicatoren bei Anwesenheit von Alkohol beruht also nicht, wie bisher meist angenommen, auf Veränderungen des Dissoziationsgrades in wäßrigen alkoholischen Lösungen, sondern darauf, daß in diesen die Lösungsgleichgewichte der beiden Chromoisomeren sich durch H- bzw. OH'-Ion nicht so schnell einseitig zugunsten eines der beiden Isomeren verschieben.

Tafel.



- 1 { Kongorot = Na-Salz (+ $C_2H_5.ONa$) in $C_2H_5.OH$.
 { Rote Kongosäure = Na-Salz + nSO_4H_2 » »
- 2 » » = Na-Salz + $3nSO_4H_2$ » »
- 3 Blaue Kongosäure = Na-Salz + $n - 3nSO_4H_2$ in H_2O .
 (n = empirische Menge SO_4H_2 , welche die rote Na-Salz-Lösung in H_2O blau färbt).

Über die Art der Isomerie zwischen roter und blauer Kongosäure gibt der optische Vergleich eine andere Auskunft als über die Isomerie zwischen gelbem und rotem Helianthin. Während die zwei Helianthine einander optisch sehr ähnlich, aber von den echten azobenzol-ähnlichen Salzen, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 X$ wesentlich verschieden sind und am einfachsten beide als chinoide Formen, und zwar als valenzisomere chinoide Ammonium-Salze aufgefaßt werden können (s. auch die folgende Arbeit), sind rote und blaue Kongosäurelösungen, wie die obige Tafel zeigt, zwar im Ultraviolett sehr ähnlich, aber im sichtbaren Spektralgebiet prinzipiell verschieden: die Kurve der roten Säure steigt stark nach oben, die der blauen Säure sinkt so stark, wie bisher überhaupt noch nicht beobachtet, nach unten. Man wird danach eine weitgehende konstitutive Verschiedenheit dieser beiden »Chromoisomeren« anzunehmen haben und kann daher die übliche Auffassung von der azoiden Natur des roten Salzes und der chinoiden Natur der blauen Säure auch auf die Isomerie der mit dem Salze optisch identischen roten Säure und der blauen Säure übertragen im Sinne der Formeln:



wobei natürlich der dissoziierte Anteil sich nicht von den inneren Salzen, sondern gleich dem Natriumsalz von den freien Amino-Sulfonsäuren ableitet. Vielleicht ist der optische und chemische Unterschied der beiden Azo-Indikatoren Helianthin und Kongo darauf zurückzuführen, daß Helianthin parachinoide, Kongo orthochinoide Formen liefert.

Wie die obige Tafel ferner zeigt, wird die Absorption des Kongo-rots in Alkohol selbst durch starken Überschuß von Schwefelsäure nur sehr wenig verändert: die rote Kongosäure geht also in Alkohol-lösung durch starke Säuren nur sehr langsam in die blaue Säure über.

Spezielles über rote und blaue Kongo-Lösungen und ihre wechselseitigen Übergänge.

Alle alkalischen Lösungen, also die der Salze, sind rot, werden jedoch von der Natur des Lösungsmittels ein wenig beeinflusst. So sind die Lösungen des Dinatriumsalzes auch bei Anwesenheit von viel

Alkali, also bei völligem Ausschluß von Hydrolyse, zwar in Alkohol rein rot, in Wasser bzw. verdünntem Alkali aber bräunlichrot. Doch ist die Absorptionskurve dieser Lösung von der auf der obigen Tafel angeführten so wenig verschieden, daß auf ihre Wiedergabe verzichtet werden kann. Auch durch Überschuß von Alkali bis zur beginnenden Ausflockung wird die Farbe nicht verändert. Sehr stark sind aber Farbe und Absorption der Kongosäure-Lösungen von der Natur der Lösungsmittel, etwas auch von der Temperatur abhängig; man erhält dann bisweilen Lösungsgleichgewichte, die sich durch Mischfarben (braunstichig bis dunkelbraun) anzeigen. Schon die durch möglichst genaue Neutralisation von 1 Mol. des reinen Dinatriumsalzes mit 2 Mol. Salzsäure (mindestens in der molekularen Verdünnung $v = 4000$) erhaltenen wäßrigen Lösungen sind rotstichig blau, enthalten also noch etwas rote Säure und nehmen erst durch weiteren geringen Säureüberschuß die violettblaue Farbe an, die bei der Anwendung des Kongos als Indicator sich stets herstellt und auch bei weiterem Säureüberschuß bestehen bleibt. Die aus der frisch gefällten festen Kongosäure erhältlichen, gleichfalls violett-blauen Kongosäure-Lösungen sind natürlich frei von Salzen, aber immer mehr oder minder kolloid. Optisch leere, salzfreie, blaue Lösungen erhält man nur, wenn man aus der frisch abgepreßten, festen, blauen Säure zuerst möglichst konzentrierte rote Aceton- oder Alkohollösungen bereitet und diese dann mit Wasser solange verdünnt, bis sie über rotbraun schließlich violettblau werden und bei weiterem Wasserzusatz optisch konstant bleiben.

Rote Kongosäure-Lösungen entstehen, wie erwähnt, aus der festen, blauen Säure durch Digérieren mit Methyl- oder Äthylalkohol und mit Aceton, in welchem letzterem sich die Säure leichter und auch noch mit etwas reiner roten Farbe löst, als in den Alkoholen; nur ist zu beachten, daß die schon an sich schwer lösliche, frisch gefällte und abgepreßte blaue Säure allmählich, wohl in Folge von Schrumpfung und Übergang in den krystallinischen Zustand, immer schwerer löslich wird. Aber auch nicht zu verdünnte, aus 1 Mol. Dinatriumsalz und reichlich 2 Mol. Salzsäure bereitete, wäßrige Lösungen werden durch fortgesetzten Zusatz von viel Alkohol erst braunrot und schließlich rein rot und bleiben dann optisch konstant. Wie sehr die Wirkung von Säuren auf den sogenannten typischen Indicatorumschlag rot $\rightarrow$ blau gegenüber der Wirkung der Lösungsmittel zurücktritt, zeigen am deutlichsten folgende zwei Parallelversuche mit je 30 ccm einer mol./₄₀₀₀-Lösung des Natriumsalzes in Wasser. Werden 30 ccm der Lösung mit Wasser auf 250 ccm verdünnt, so schlagen sie schon durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zu-

satz von 6 ccm einer $\frac{1}{10}$ -alkoholischen Salzsäure in blau um; werden dagegen 30 ccm derselben Lösung mit Alkohol auf 250 ccm verdünnt, so bleibt die Flüssigkeit selbst nach Zusatz von 15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -alkoholischen Salz- oder Schwefelsäure noch rein rot.

Zeitphänomene bei dem Übergang von roter in blaue Kongosäure lassen sich in wäßrig-alkoholischen, angesäuerten Natriumsalzlösungen beobachten. Beispiel: 30 ccm einer mol./₄₀₀₀-wäßrigen Lösung des Natriumsalzes werden mit Alkohol auf 250 ccm verdünnt und dann mit 10—15 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure versetzt; alsdann wird die anfangs noch rein rote Lösung rasch braunviolett, aber erst nach 3—5 Minuten rein blau. Nach längerem Stehen beginnt dann blaue Säure auszuflocken. Dieser letztere Umstand könnte allerdings vielleicht ein Zeitphänomen dadurch vortäuschen, daß die Ausflockung schon vor dem Sichtbarwerden einsetzt, die Lösung inhomogen macht und so das in ihr vorhandene Gleichgewicht (rote Säure $\rightleftharpoons$ blaue Säure) durch Ausfallen der blauen Komponente nur scheinbar langsam zu ihren Gunsten verschiebt. Merkwürdig ist es auch, daß schwach angesäuerte, wäßrige, also blaue Lösungen durch Zusatz von viel Alkohol erst rasch rot, dann aber langsam wieder blau werden. Diese Erscheinung kann wohl nur so gedeutet werden, daß auch in den rot gewordenen Lösungen noch etwas blaue Kongosäure gelöst ist, aber durch die Mineralsäure langsam kolloidal gefällt, dadurch dem Lösungsgleichgewicht entzogen und wieder nachgebildet wird, so daß schließlich die Gesamtmenge in die grobdisperse blaue Säure übergeht.

Der Einfluß der Temperatur auf die Umwandlung der zwei Isomeren werde dadurch illustriert, daß wäßrig-alkoholische Lösungen, die zuerst durch Anwesenheit von etwas freier Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur von rot in blau übergegangen waren, beim Erhitzen wieder rot werden — was vielleicht allerdings auch dadurch geschehen sein könnte, daß die kolloidal suspendierte blaue Säure sich beim Erwärmen wieder als rote Säure löst.

Auch die aus frisch gefällter fester Kongosäure erhältlichen, äußerst verdünnten, blauen, wäßrigen Lösungen werden beim Erhitzen in Platin- oder Quarzgefäßen bisweilen (aber nicht immer) rot und beim Erkalten wieder blau¹⁾.

¹⁾ In gewöhnlichen Glasgefäßen werden sehr verdünnte blaue Lösungen beim Kochen auch rot, bleiben alsdann aber auch beim Erkalten rot, weil sie durch Alkaliaufnahme in das Natriumsalz übergegangen sind — ein Vorgang, der sich übrigens als Vorlesungsversuch zur Demonstration der bekannten Eigenschaften des Glases eignet.

Spezielles über echte und kolloidale Kongolösungen sowie über Beziehungen zwischen Farbe und Dispersitätsgrad.

Ogleich der Kongofarbstoff auf Grund älterer ultramikroskopischer Untersuchungen als ein typisches Kolloid bezeichnet wird, ist doch das reine Natriumsalz schon vor einiger Zeit¹⁾ als Nicht-Kolloid erkannt worden, was mit Bezug auf eine kürzlich gemachte Bemerkung Wedekinds²⁾ hervorgehoben werde. Und ebenso lassen sich nicht nur rote, sondern auch blaue Kongosäure-Lösungen optisch leer herstellen, wenn man von reinsten Präparaten, namentlich von wiederholt aus Alkohol umkrystallisiertem Natriumsalz ausgeht.

Die Lösungen des Natriumsalzes bleiben bei beliebig langem Stehen optisch leer, sowie, wenigstens anfangs, auch nach Zusatz von reinem Natron, flocken dann aber allmählich, und zwar um so rascher, je alkalreicher sie sind, das feste rote Salz aus. Nur sehr verdünnte Lösungen erscheinen bei großem Alkaliüberschuß (mol. 20000-Lösungen in *n*-Natron) gelbstichiger als in Wasser, während schon mol./10000-Lösungen in *n*-Natron noch rot erscheinen. Diese geringen Veränderungen des Farbentons sind zweifellos auf solche des Dispersitätsgrades zurückzuführen, ebenso die schwache Abnahme der Persistenz des Farbbandes in stark alkalischen Lösungen. Die blauen und roten Lösungen der Kongosäure verhalten sich im Ultramikroskop verschieden. Die roten Alkohol- oder Aceton-Lösungen sind optisch leer, also moldispers, und bleiben es auch nach beliebig langer Zeit. Die blauen, nach obiger Vorschrift bereiteten, also einen minimalen Überschuß von Mineralsäure enthaltenden wäßrigen ca. mol./10000- bis mol./4000-Lösungen sind frisch hergestellt, ebenfalls nicht kolloid, zeigen aber nach kurzer Zeit das Tyndall-Phänomen und zwar um so rascher, je mehr sie überschüssige Säure enthalten, und werden endlich, wie bekannt, vollkommen ausgeflockt. Auch diese starken Veränderungen des Dispersionsgrades rufen aber nicht eine Veränderung der Qualität, sondern nur bei Zunahme der festen suspendierten Partikelchen eine Veränderung der Intensität der Farbe und Lichtabsorption hervor — in Übereinstimmung mit ähnlichen Beobachtungen von Pihlblad und The Svedberg³⁾: Das tiefe Absorptionsband rückt allmählich nach oben. Nach längerem Stehen werden diese anfangs violettblauen wäßrigen Lösungen der Kongosäure vor dem Ausflocken anscheinend grünblau und fluoreszierend und zeigen dann im Ultramikroskop einen intensiven grünlichgelben Lichtkegel. Diese optische Veränderung wird wahrscheinlich durch den

¹⁾ Donnan und C. Harries, Soc. 99, 1554; Bayliss, Proc. 81, 269.

²⁾ B. 47, 2142 [1914].

³⁾ Ph. Ch. 81, 417 [1912].

stark grünen Oberflächenschimmer der in großen Partikeln suspendierten Kongosäure hervorgerufen, da der isolierten blauen (wie übrigens auch der roten) Säure dieselbe Eigenschaft zukommt.

Echte Lösungen der blauen Kongosäure von völliger optischer Konstanz sind die in konzentrierter Schwefelsäure; sie sind aus der festen Säure, aber auch aus dem roten Salze zu erhalten, unterscheiden sich ultramikroskopisch in keiner Weise von der konzentrierten Schwefelsäure und werden auch nach beliebig langer Zeit nicht kolloidal. Daß diese Lösungen wirklich die blaue Kongosäure enthalten, zeigt sich nicht nur durch deren Ausfällbarkeit auf Zusatz von Wasser, sondern noch deutlicher optisch dadurch, daß sie fast identisch mit den blauen wäßrigen Lösungen sind und nur zwischen 2500—3500 $\mu\mu$ ein wenig schwächer absorbieren — eine geringe Differenz, die vielleicht einer Salzbildung des Azostickstoffs mit der Schwefelsäure zuzuschreiben ist.

Aus alledem ergibt sich: Farbe und Lichtabsorption roter und blauer Kongolösungen werden durch Veränderung des Dispersitätsgrades nicht, oder wenigstens nicht wesentlich beeinflusst.

Blaue und rote Kongosäure im festen Zustand.

Die feste blaue Säure, die aus den blauen wäßrigen Lösungen bekanntlich meist kolloidal ausflockt, kann, wie Schaposchnikoff und Bohojawlenki¹⁾ gezeigt haben, auch krystallisiert erhalten werden. Noch nicht bekannt ist, daß auch aus den roten Alkohol- oder Acetonlösungen durch reinen absoluten Äther die blaue Säure ausgefällt wird.

Auf die Existenz der festen roten Kongosäure deutet bereits eine Beobachtung der beiden soeben genannten Autoren hin, wonach durch die aus der frisch gefällten und vollkommen ausgewaschenen blauen Säure erhaltliche blaue wäßrige Lösung (sowie auch durch die rote Alkohol- oder Acetonlösung) Filtrierpapier rot angefärbt wird, auch beim Trocknen rot bleibt und erst beim Betupfen mit Säure blau wird. Isoliert wurde die rote Säure zuerst auf Grund der Überlegung, daß man bei ihrer Darstellung Wasserstoffionen, also auch die von der Säure selbst erzeugten, möglichst ausschließen muß. Dies gelingt mit Hilfe des Pyridinsalzes, das man aus der Lösung der festen Säure in Pyridin leicht als rote mikrokrystallinische Masse erhält. Beim Erhitzen auf 120—130° verliert es das gesamte Pyridin und hinterläßt einen der ursprünglichen blauen Säure gleiche Menge Rückstand, der wenigstens überwiegend aus der roten Säure besteht.

¹⁾ Z. Farbenindustrie **11**, 303 und C. **1913**, I 812.

0.1606 g blaue Säure in Pyridin gelöst; nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad und Erhitzen auf ca. 125° bis zur Gewichtskonstanz wurden wiedererhalten 0.1603 g rote Säure.

Hiermit ist zugleich schärfer als durch eine Analyse nachgewiesen, daß es sich um eine isomere Säure handelt, und nicht etwa um eine in den roten Lösungen enthaltene Alkohol- oder Acetonverbindung. Bequemer und einfacher, aber wegen der Schwerlöslichkeit der Kongosäure nur in kleiner Menge, erhält man die rote Form beim Eindunsten der säurefreien roten Alkohol- oder Aceton-Lösungen im Exsiccator.

Die nach beiden Methoden gewonnene Säure ist allerdings nie von der rein roten Farbe ihrer Lösungen und der des festen Natriumsalzes zu erhalten; sie ist immer dunkler, und zwar in dünnen Schichten etwa braunrot, in kompakten Massen dunkelbraun-violett. Diese dunklere Farbe ist zweifellos, wie dies für die braunroten Lösungen nachgewiesen worden ist, durch die Anwesenheit von etwas blauer Kongosäure bedingt. Daß aber diese braune Mischfarbe schon durch sehr geringe Mengen der blauen Form bedingt wird (die sich aus den roten Lösungen und auch beim Erhitzen durch partielle Isomerisation bildet), läßt sich dadurch nachweisen, daß rote Kongosäure-Lösungen schon durch Zusatz sehr geringer Mengen von blauer Kongosäure-Lösung braun werden. Sehr überzeugend wird dies auch für die feste Säure durch den folgenden einfachen Versuch veranschaulicht:

Man verdunstet etwas von der roten Alkohollösung in einer Porzellanschale und betupft den so in sehr dünner Schicht erhaltenen braunroten Rückstand mit Salzsäure, wodurch er sofort tief blau wird. Auch diese Rückverwandlung der roten in die blaue Säure findet, wie zu erwarten, ohne Gewichtsveränderung statt, ist also wirklich eine Isomerisation.

Die rote Säure bildet natürlich mit Alkoholen und Aceton nur rote Lösungen; in diesen Medien ist sie auch, namentlich wenn sie in der Kälte durch Abdunsten erhalten worden war, merklich leichter löslich, als die blaue Säure. Daß die durch Erhitzen des Pyridinsalzes gewonnene Säure schwerer löslich ist, dürfte wohl mit einer durch das Erhitzen hervorgerufenen Oberflächen-Schrumpfung zusammenhängen. Bemerkenswert ist endlich, daß sich die kalt bereitete rote Säure auch in reinem Wasser etwas, und zwar nicht mit blauer, sondern mit braunroter Farbe löst und daß dieses Lösungsgleichgewicht von viel roter und wenig blauer Säure ebenfalls erst beim Ansäuern blan wird.

Das dem Kongofarbstoff homologe Kupplungsprodukt aus Tolidin, das Benzopurpurin, ist bekanntlich als Natriumsalz und in wäßrig-

alkalischer Lösung braunrot, schlägt aber beim Ansäuern nicht wie der Kongofarbstoff in Blau, sondern nur in Braunviolett um, und ist wegen dieser viel weniger ins Auge fallenden Farbdifferenz als Indicator nicht brauchbar. Aber auch hier sind die beiden Benzopurpurinsäuren nachzuweisen und genau so zu isolieren, wie die beiden Kongosäuren. Die in Wasser und Säure stabile braunviolette Benzopurpurinsäure wird, als das Analogon der blauen Kongosäure, wie diese erhalten und liefert unter denselben Bedingungen eine gleich den braunroten Salzen braunrote Benzopurpurinsäure, die also der roten Kongosäure entspricht. Doch wurden diese Versuche wegen des geringeren Farbunterschiedes der beiden Isomeren nicht weiter ausgedehnt.

Meinen früheren Privatassistenten, den HHrn. Dr. Kurt Voigt und Dr. Kurt Schönburg, statue ich für ihre wertvolle Mitwirkung bei dieser Arbeit meinen besten Dank ab.

23. A. Hantzsch: Weiteres über die Isomerien der Helianthine und der Amino-azobenzol-Salze.

- (Eingegangen am 20. Januar 1915.)

Die vorstehend mitgeteilte Isolierung zweier isomerer Kongosäuren hat mich veranlaßt, meine früheren Versuche¹⁾ zur Isolierung zweier isomerer Helianthine, also der gelben und roten Formen im festen Zustande wieder aufzunehmen. Wie ich gezeigt habe, wird das rote gewöhnliche oder »Dimethyl«-Helianthin zwar in allen nicht sauren Medien zu dem in den Alkalisalzen fixierten gelben Helianthin gelöst, ließ sich aber aus keiner dieser Lösungen im festen Zustande isolieren. Immerhin wird durch folgende Versuche die Existenz des gelben Helianthins mindestens sehr wahrscheinlich, allerdings nur bei Anwesenheit geringer Mengen von gelben Helianthinsalzen, z. B. Methylorange und vielleicht auch von noch geringeren Mengen des roten Helianthins. Hierbei wurde von der l. c. bereits erwähnten Beobachtung ausgegangen, daß beim Eindampfen der gelben, alkoholischen oder Aceton-Lösungen von Helianthin in Glasgefäßen bisweilen ein amorpher, braungelber Rückstand erhalten wird, aber nur dann, wenn durch die Glasmasse geringe Mengen von Natrium- und Calciumsalz des Helianthins gebildet worden waren. Derartige Produkte werden

¹⁾ B. 46, 1551 [1913].

nun einfacher und sicherer als nach diesem auch wegen der Schwerlöslichkeit der Helianthine umständlichen Verfahren durch Eindampfen alkoholischer Lösungen von Helianthin mit geringen Mengen seines Natriumsalzes in Platin- oder Kiesel-Gefäßen gewonnen; durch Anwendung von Lösungen mit bekannter Konzentration ließ sich der zur Herstellung dieses braungelben Produkts nötige Minimalgehalt an Natriumsalz zu etwa 10 % bestimmen — was reichlich 9 Mol. Helianthin auf 1 Mol. Natriumsalz entspricht. Da nun die Existenz eines so komplizierten, sauren Salzes von der Formel:

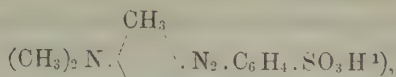


ganz unwahrscheinlich ist, handelt es sich hierbei wohl vielmehr um festes, gelbes Helianthin, das beim Abscheiden aus seinen gelben, alkoholischen Lösungen vor dem sonst stattfindenden Übergang in das in festem Zustande und gegen H-Ion stabile, rote Helianthin durch geringe Mengen des Natriumsalzes dadurch geschützt wird, daß letzteres als starker Elektrolyt die an sich geringe Dissoziation des schwach sauren, freien Helianthins und damit die Konzentration des die rote Form begünstigenden H-Ions in der alkoholischen Lösung praktisch auf Null herabdrückt. Der dunklere (braungelbe, nicht orange) Farbenton des festen Helianthins dürfte wohl, ähnlich wie der braunrote Ton der roten Kongosäure, durch eine sehr kleine Menge des dunkler farbigen Isomeren, also hier des roten Helianthins, hervorgebracht werden.

Das so erhaltene, von etwas Methylorange begleitete gelbe Helianthin löst sich in allen Lösungsmitteln erheblich leichter als rotes Helianthin, und zwar im Unterschiede von dem nach dem zuerst beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkt, ganz glatt, also ohne etwas rotes Helianthin zurückzulassen. Die Lösungen namentlich in Wasser sind braunstichig gelb und hinterlassen den festen Stoff stets als amorphe oder wenigstens nicht makroskopisch krystallinische Masse. Der Zersetzungspunkt liegt unscharf gegen 200°, also etwa 35° tiefer als der des roten Helianthins.

Die anderen, z. T. noch nicht beschriebenen Verwandten des gewöhnlichen oder Dimethyl-helianthins, nämlich Monomethyl-, Monoäthyl-, Monobenzyl- und Monomethoxy-helianthin, sowie Diäthyl- und Äthyl-benzyl-helianthin, endlich auch die im Benzolkern substituierten homologen Kuppelungsprodukte von *o*- und *m*-Toluidin mit Diazobenzolsulfonsäure (*o*- und *m*-Toluidin-azo-benzolsulfonsäure) verhielten sich ähnlich: neben den bisher einzig bekannten roten Formen konnten die gelben höchstens in unreinem Zustande isoliert werden.

Um so bemerkenswerter ist das abweichende Verhalten des in guter Ausbeute erhaltenen Kuppelungsproduktes aus Dimethyl-*o*-toluidin: Die Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzolsulfonsäure,



ist nämlich wie das einfachste Helianthin, die Anilin-azo-benzolsulfonsäure (l. c.) in der gelben Form stabil und in der roten Form labil. Die gelbe oder besser orangegelbe Form krystallisiert aus allen indifferenten, wäßrigen, gelben, und sogar aus angesäuerten, roten Lösungen in sehr schönen, glänzenden, dem gewöhnlichen Methylorange (Natriumsalz des gewöhnlichen Helianthins) zum Verwechseln ähnlichen Blättchen; die dunkelrote Form entsteht aus der gelben nur durch Reiben, ist aber doch viel beständiger, als die analog erzeugte rote Anilin-azo-benzolsulfonsäure, da sie sich nicht wie diese schon beim Anhauchen, sondern erst beim längeren Berühren mit kaltem Wasser, rasch natürlich mit heißem Wasser, in die gelbe Form zurückverwandelt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$. Ber. S 10.04. Gef. S* 10.33, 10.04.

Die folgende Nebeneinanderstellung der festen chromoisomeren Helianthine zeigt deutlich, daß schon sehr geringe konstitutive Änderungen, wie Methylierung, die Stabilitätsverhältnisse der beiden Formen stark beeinflussen und direkt umkehren können.

Helianthin aus	Gelbe Form	Rote Form
Anilin	stabil	labil
Dimethyl-anilin (gewöhnliches Helianthin)	labil (rein unbekannt)	stabil
den meisten anderen Anilinbasen	sehr labil oder unbekannt	stabil
Dimethyl- <i>o</i> toluidin	stabil	labil

Gewisse Helianthine bestehen aber noch in einer dritten chromoisomeren Form. Wie außer den gelben und roten Amino-azo-benzolsalzen bisweilen auch noch fast schwarze, graphitähnliche Salze existieren (l. c. S. 1552), so gibt es nicht nur gelbe und rote, sondern

¹⁾ Obgleich die Helianthine, wie ich nachwies, keine echten Azokörper, sondern wahrscheinlich chinoide Isomere sind, sollen doch ihre bisher üblichen, vom Azotypus abgeleiteten Formeln und Benennungen der Einfachheit wegen stets beibehalten werden, solange sie nicht in Beziehung zu ihrer Konstitution gebracht werden.

auch graphitähnlich-schwarze Helianthine. Und wie die dunkelfarbigsten Aminoazosalze nur aus solchen Aminoazokörpern entstehen, die noch mindestens ein bewegliches Aminowasserstoffatom enthalten, so lassen sich die fast schwarzen Helianthine analog nur aus den Monoalkyl- und Monobenzyl-helianthinen, nicht aber aus gewöhnlichem (Dimethyl-), Diäthyl- und Äthyl-benzyl-helianthin gewinnen. Die Bedingungen, unter denen sie sicher erhalten werden, lassen sich nicht ganz genau präzisieren. Sie entstehen in der Regel aus den als direkte Kuppelungsprodukte gebildeten roten Formen bei langsamer Ausscheidung aus warmen, schwach angesäuerten Lösungen, bzw. beim vorsichtigen Ansäuern der alkalischen Lösungen, während beim raschen Abkühlen meist die ursprünglichen violett-schimmernden, roten Formen wieder auskrystallisieren.

So wurden schwarze Formen erhalten von Monomethyl-, Monoäthyl-, Monoamyl- und Monobenzyl-helianthin.

Analyse des schwarzen Monomethyl-helianthins:

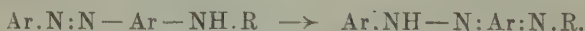
Ber. N 14.43. Gef. N 14.29.

Analyse des schwarzen Monoäthyl-helianthins:

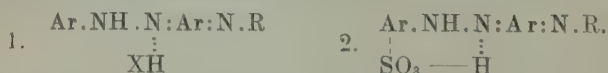
Ber. N 13.77, S 10.52.

Gef. » 13.41, » 10.92, 10.73.

Dadurch, daß nur Helianthine mit einem beweglichen Wasserstoffatom, ähnlich wie die analog konstituierten Amino-azosalze, sich zu fast schwarzen Formen umwandeln können, wird meine für die letzteren (l. c. S. 1553) entwickelte Annahme gestützt, daß diese dunkelfarbigste Reihe durch Wanderung dieses Amin-Wasserstoffes an einen Azo-Stickstoff, also durch Bildung eines Anilino-chinondiimins erzeugt wird; was am einfachsten für die freien Aminoazobenzole folgendermaßen darzustellen ist:



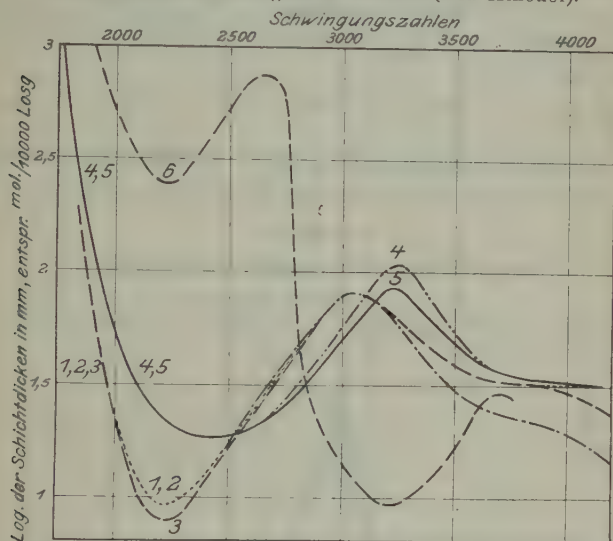
Wird nun bei den Salzen nicht, wie dies l. c. S. 1553 angenommen worden war, die Säure an den Anilinstickstoff, sondern an das benachbarte Stickstoffatom angelagert, was wegen dessen besonders ungesättigten Zustandes wohl wahrscheinlicher ist, so erhalten die graphitähnlichen Aminoazosalze die Formel (1) und die graphitähnlichen Helianthine die analoge Formel (2):



Die graphit-ähnlichen Helianthine können ebensowenig wie die graphitähnlichen Aminoazosalze in Lösung bestehen; sie verwandeln sich hierbei je nach der Natur der Lösungsmittel in die gelben oder roten Formen bzw. in ein Gleichgewicht derselben.

Die optische Untersuchung der homologen Helianthine in ihren gelben und roten Lösungen hat — mit einer bemerkenswerten Ausnahme — ihre große Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen (Dimethyl-) Helianthin ergeben. Wegen dieser Ausnahme müssen diese Verhältnisse eingehender behandelt werden.

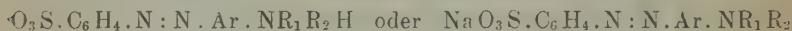
Tafel I.
Gelbe Helianthinlösungen, in Natron (und Alkohol).



- | | |
|------------------------------------|-------------------------------|
| 1 Helianthin aus Monomethyl-anilin | 1 Hel. aus <i>m</i> -Toluidin |
| 2 » » Monoäthyl-anilin | 5 » » <i>o</i> -Toluidin |
| 3 » » Monobenzyl-anilin | |
- in NaOH; in $C_2H_5.OH$ sehr ähnlich mit unregelmäßigen Abweichungen.
6 $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_3 X$.

Alle gelben Helianthin-Lösungen sind ohne Ausnahme einander optisch sehr ähnlich; gleich dem gewöhnlichen Helianthin (l. c. S. 1540) absorbieren sie in den gelben alkoholischen und den gelben alkalischen Lösungen nur sehr wenig verschieden. Da einige wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol nicht genügend genau optisch untersucht werden konnten, sind auf Tafel I die Kurven der stets in genügender Konzentration herstellbaren Lösungen der einfachsten Homologen in wäßrigem Alkali dargestellt worden. Wie wenig und regellos diese Homologen des gewöhnlichen Methylorange (des Helianthin-Natriums) von den freien, gelben Helianthinen in Alkohol optisch abweichen, geht daraus hervor, daß das Monoäthyl-helianthin in alkalischer Lösung etwas schwächer als im freien Zustande absorbiert, sich also optisch gerade umgekehrt wie das isomere gewöhnliche (Dimethyl-)

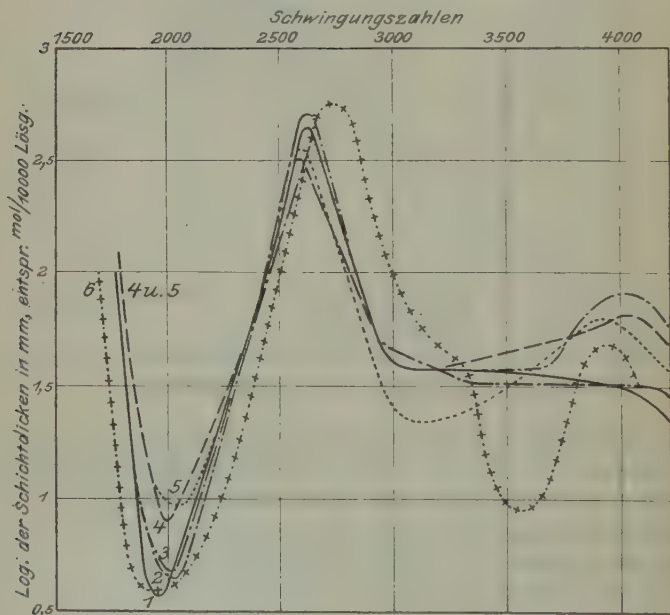
helianthin (l. c. S. 1540) verhält, und daß das Helianthin aus *o*-Toluidin in beiden Lösungen optisch so gut wie identisch ist — ein neuer Beweis dafür, daß Salzbildung bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung auch keine wesentliche optische Veränderung hervorbringt. Alle diese gelben Helianthinlösungen absorbieren aber völlig verschieden von den gleichfalls gelben, aber optisch azobenzol-ähnlichen Halogenalkylaten des Dimethylamino-azobenzols, den Azobenzol-trimethylammoniumsalzen $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_3X$; sie sind also sicher weder im freien Zustande, noch als Alkalisalze von einfacher, azoider Struktur im Sinne der Formeln:



Die roten Helianthin-Lösungen (in mehr oder minder stark saurer Lösung) sind aber optisch nicht sämtlich einander so ähnlich

Tafel II.

Rote Helianthinlösungen; in verdünnter HCl.

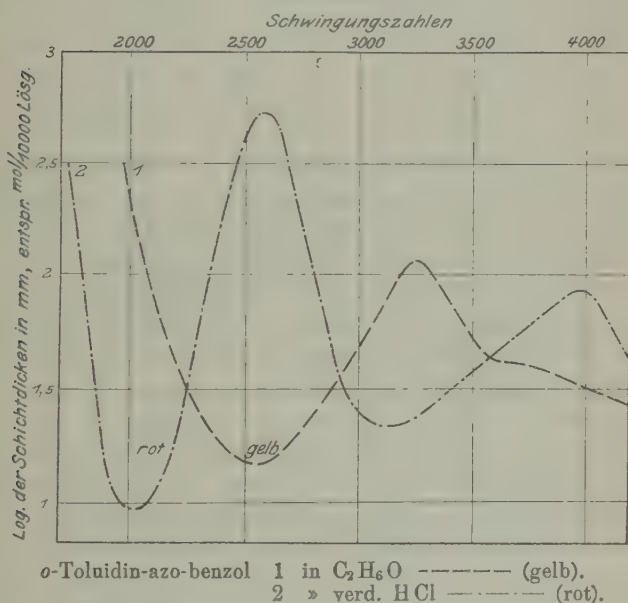


- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| 1 Helianthin aus Monomethyl-anilin. | 4 Hel. aus <i>m</i> -Toluidin. |
| 2 » » Monoäthyl-anilin. | 5 » » <i>o</i> -Toluidin. |
| 3 » » Monobenzyl-anilin. | 6 Fuchsin. |

wie die gelben. Optisch normal, d. i. sehr ähnlich dem gewöhnlichen Helianthin in verdünnter Säure, sind allerdings die meisten Homologen, wie Tafel II veranschaulicht: sie besitzen das durch seine tiefe Lage

charakteristische, dem des Fuchsin äußerst ähnliche »Farbbande«, und sind danach sicher gleich dem Fuchsin von chinoider Struktur im Sinne der Formel $O_3S.C_6H_4.NH.N:Ar:NR_1R_2$; was wegen der nachher zu behandelnden Ausnahmen festzustellen nicht überflüssig war. Der Vergleich beider Tafeln zeigt aber auch, daß alle gelben Helianthinlösungen den hier beschriebenen roten Lösungen optisch sehr ähnlich sind. Auch die ersteren besitzen bereits ein für die letzteren charakteristisches, tiefes Farbband; dieses ist nur bei den roten Lösungen natürlich nach dem Rot zu verschoben, außerdem aber noch etwas tiefer, schmaler und spitzer geworden.

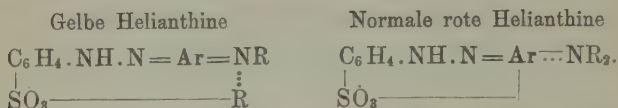
Tafel III.



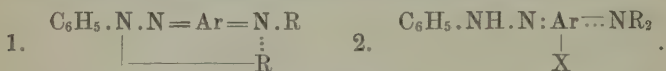
Tafel III bestätigt diese Ähnlichkeit mit Rücksicht auf die alsbald zu behandelnden optisch abnormen Lösungen auch für das gelbe *o*-Toluidin-azo-benzol und sein rotes Hydrochlorid.

Die Ähnlichkeit der Absorption aller gelben Lösungen mit der der roten Lösungen ist natürlich der Ausdruck der chemischen Ähnlichkeit. Alle gelben Helianthinlösungen enthalten also sicher nicht im Sinne der älteren Auffassungen echte azoide Stoffe; und die gelben Helianthine sind am einfachsten wegen ihrer Ähnlichkeit mit den roten chinoiden Formen bereits selbst als chinoiden innere Salze anzusehen.

Danach sind sie strukturidentisch mit den roten Helianthinen; und die beiden Chromoisomeren wahrscheinlich als valenzisomere innere Ammoniumsalze, also ähnlich den chromoisomeren Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzen¹⁾ zu deuten: die obige Strukturformel der inneren chinoiden Sulfonate wird zu den folgenden beiden valenzisomeren Formeln aufgelöst und den beiden Chromoisomeren zugewiesen:



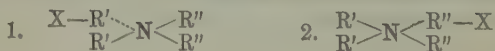
Auch die freien gelben Aminoazobenzole erscheinen danach als Chinoide im Sinne der folgenden Formel (1), ihre roten Salze also als Verbindungen des valenzisomeren Typus im Sinne der Formel (2):



Diese Auffassung, die sich auch darauf stützt, daß die Halogenalkylate des Dimethylamino-azobenzols, die Azobenzol-trimethylammoniumsalze $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{X}$, tatsächlich echte azoide Salze im Sinne dieser Formel sind, weil sie die Azobenzol-Absorption zeigen, wird nun dadurch bestätigt, daß das Aminoazobenzol und das Helianthin aus Dimethyl-*o*-toluidin sich bei der Bildung roter Formen ganz anders als alle anderen Homologen verhalten und die diesen Salzen entsprechenden azoïden Formen erzeugen.

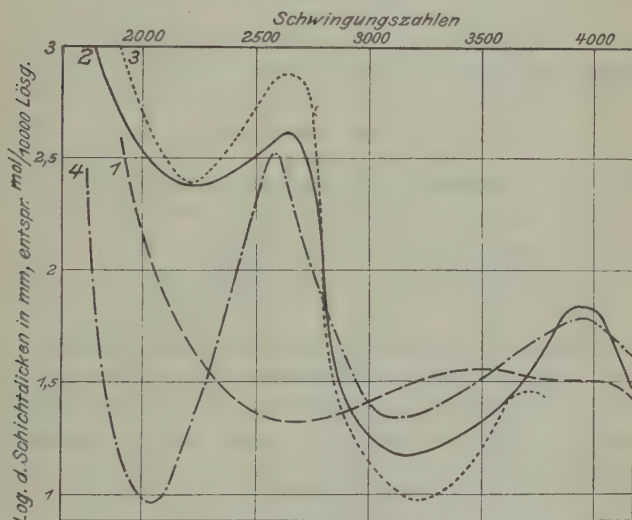
Wir betrachten zunächst das hierher gehörende Helianthin, die sogenannte Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzolsulfonsäure. Dieser Stoff fällt zunächst schon dadurch auf, daß ihm die Indicator-Natur aller übrigen Helianthine abgeht. Denn die gelbe Farbe seiner wäßrig-alkalischen Lösung schlägt beim Ansäuern gar nicht scharf, sondern erst bei sehr großem Überschuß von Säure langsam und allmählich schwach nach Rot um; er ist sodann auch kein Farbstoff von der Art der übrigen Helianthine; denn unter den üblichen Bedingungen, unter denen letztere bekanntlich stark rot bzw. braunrot anfärben, erzeugt das Dimethyl-*o*-toluidin-Derivat nur eine schwach gelbe Farbe.

¹⁾ B. 44, 1783 [1911]; wonach in Weiterentwicklung von A. Werners bekannter Salmiakformel $\text{H}_3 \equiv \text{N} \cdot \text{H} - \text{Cl}$ strukturidentische Ammoniumsalze bei Verschiedenheit der am Stickstoff gebundenen vier Gruppen, z. B. von der Formel $(\text{R}_2' \text{R}_2'') \text{NX}$ in zwei Valenzisomeren existieren können:



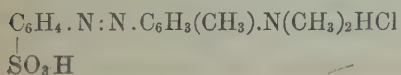
Diese Abnormität wird erklärt und tritt zugleich noch schärfer hervor durch die Absorptionskurven auf Tafel IV. Wie man sieht, ist zwar die freie Sulfonsäure und ihr Natriumsalz den übrigen gelben Helianthinlösungen optisch sehr ähnlich und danach auch analog konstituiert; aber in saurer Lösung wird das Farbband nicht, wie bei allen übrigen Helianthinen und sogar bei der nächst verwandten *o*-Toluidinazo-benzolsulfonsäure (siehe Tafel III), nach links verschoben und vertieft, sondern, und zwar erst bei starkem Säureüberschuß (in konzentrierter Salzsäure) weit nach oben verschoben und sehr geschwächt.

Tafel IV.

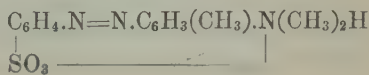


$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	1 in $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ (sehr ähnlich in NaOH).
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	2 in HCl (azoides Salz).
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	3 in H_2O (azoides Salz).
	4 in HCl (chinoides Salz).

Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzolsulfonsäure in saurer Lösung absorbiert also ganz anders als die roten chinoiden Helianthine, aber ähnlich wie die Azobenzol-trimethylammoniumsalze $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ und damit auch wie Azobenzol selbst. In den sauren Lösungen dieses Helianthins sind also, trotz ihrer roten Farbe, sicher azoide Formen enthalten, also das den eben erwähnten azoiden Salzen analoge Hydrochlorid (Formel 1a) bzw. das freie Helianthin als entsprechendes inneres azoides Salz (Formel 1b):

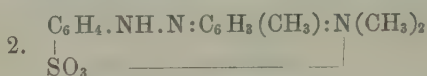


1a.

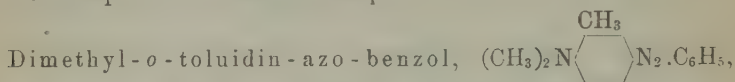


1b.

Die eingangs besprochene Chromoisomerie dieses Helianthins im festen Zustande (Existenz einer labilen roten Form neben der stabilen gelben Form) wird mit Rücksicht hierauf folgendermaßen zu deuten sein: die rote Form wird gleich den roten Lösungen azoid, also das innere Sulfonat der Formel (1b) sein, während die gelbe Form wegen ihrer viel stärkeren und den übrigen gelben Helianthin-Lösungen sehr ähnlichen Absorption die für die gelbe Reihe wahrscheinliche Formel (2) eines inneren chinoiden Salzes erhält:



Ähnlich dem Helianthin aus Dimethyl-*o*-toluidin verhält sich auch der entsprechende Aminoazokörper:



bisher noch nicht beschrieben, wird auf die übliche Weise dargestellt und aus Alkohol in ganz licht gelben Nadelchen vom Schmp. 98° erhalten.

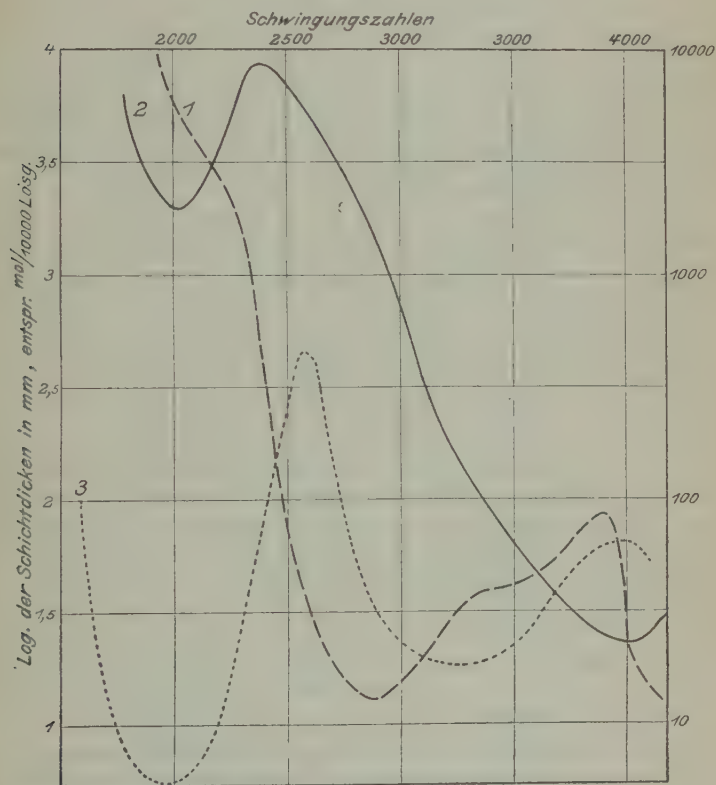
$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.12.

Sein Hydrochlorid, das aus konzentrierter Salzsäure schön kristallisiert, ist zwar auch rot, besitzt aber nicht den charakteristischen Oberflächenschimmer aller übrigen Aminoazosalze und ist vor allem, wie Tafel V zeigt, durch seine Absorption auch von den nicht strukturell nächst verwandten Salzen des Dimethylanilin-azo-benzols und des *o*-Toluidin-azo-benzols prinzipiell verschieden. Gegenüber den fuchsinähnlichen sehr tiefen »Farbbändern« dieser Salze ist sein Farbband nur ganz klein, und liegt so hoch, daß es einer mehr als hundertmal geringeren Farbtintensität entspricht, als das zum Vergleich angeführte Farbband des Hydrochlorids aus Dimethylanilin-azo-benzol. Da letzteres nur eine Methylgruppe im Kern weniger enthält, so ist dieser enorme optische Unterschied zweier homologer Salze natürlich wieder nur chemisch, also durch deren verschiedene Konstitution zu erklären:

Das Hydrochlorid des Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzols besitzt wegen des in ihm nachgewiesenen azobenzol-ähnlichen Bandes die Struktur der gleichfalls azobenzol-ähnlich absorbierenden, konstitutiv unveränderlichen Azobenzol-trimethylammoniumsalze $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:N.C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$, also die analoge azoide Formel $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:N.C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$ und ist damit der erste Repräsentant der bisher unbekannten echten Aminoazosalze. Diese sind übrigens, als echte Anilinsalze, viel stärker hydrolysiert, als die roten chinoiden Aminoazosalze, was die optische Untersuchung gleichfalls erkennen läßt. Denn

die chinoide Absorption der aus gewöhnlichem Aminoazobenzol und gewöhnlichem Helianthin beim Ansäuern entstehenden roten Lösungen wird trotz starker Verdünnung schon durch geringen Säureüberschuß konstant, während die azobenzol-ähnliche Absorption der roten Salze und des Helianthins aus Dimethyl-*o*-toluidin erst in konzentrierter Salzsäure konstant wird.

Tafel V.



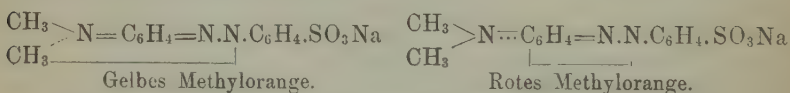
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 1 in $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.
 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 2 in 2-norm. HCl (azoides Salz).
 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 3 » » » (chinoide Salz).

Da nur die Azokörper aus Dimethyl-*o*-toluidin (also weder die aus *o*-Toluidin noch die aus Dimethyl-anilin) azoide Salze erzeugen, so handelt es sich um einen Effekt der drei in nächster Nähe befindlichen Methylgruppen, und zwar zweifellos um einen neuen Fall sterischer Hinderung: an sich wird wohl jedes Amino-azobenzol zuerst die Säure am Aminstickstoff fixieren und so primär azoide Salze erzeugen; erst

sekundär werden sich letztere in die von einer stärkeren Base abzuleitenden (weil weniger hydrolysierten) chinoiden Salze umlagern. Wenn also nur die azoiden Salze des Dimethyl-*o*-toluidinderivats (Formel 1) bestehen, so liegt dies daran, daß die drei dem Aminostickstoff benachbarten Alkyle als Schildwachen dem beweglichen Säure-Wasserstoffatom den Eintritt ins Innere des Moleküls und damit die Bildung der sonst stabileren chinoiden Salze (Formel 2) verwehren.



Bemerkenswert ist endlich auch eine Chromoisomerie des Methylorange, also des Natriumsalzes des gewöhnlichen Helianthins, die einfach durch Reiben erzeugt werden kann. Denn dieses orangegelbe Salz wird alsdann tief rot und ist in dieser roten Form an trockner Luft haltbar, wird aber beim Anhauchen wieder orangegelb. Da ein ähnlicher Farbumschlag bei dem einfachsten »Orange«, dem Natriumsalz der Anilin-azo-benzolsulfonsäure und ebenso beim Amino- und Dimethylamino-azobenzol durch Reiben nicht auftritt, also keine mechanische oder physikalische Ursache haben dürfte, so wird die Existenz zweier farbverschiedener Modifikationen des Methylorange wohl auch auf Chromoisomerie beruhen. Und da das Methylorange wegen seiner großen optischen Ähnlichkeit mit dem in Alkohollösungen vorhandenen gelben Helianthin gleich diesem sicher nicht die einfache azoide Formel $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ besitzt¹⁾, sondern wohl auch chinoid zu formulieren ist, so könnte die Chromoisomerie des Methylorange vielleicht ähnlich der der Helianthine eine Valenzisomerie sein und dann etwa durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:



Da die Gruppe SO_3Na natürlich für diese Chromoisomerie in jedem Falle unwesentlich ist, so deutet die Existenz von gelbem und rotem Methylorange auf die Möglichkeit hin, daß auch die Aminoazobenzole selbst außer in den bisher einzig bekannten gelben Formen noch in roten Chromoisomeren bestehen könnten, im Sinne der beiden Formeln:



Doch konnten rote Aminoazobenzole bisher noch nicht isoliert werden.

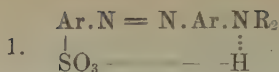
¹⁾ B. 46, 1537 [1913], s. auch die Tafeln I und II.

In kurzer Zusammenfassung lassen sich die etwas komplizierten Isomerie-Verhältnisse der Aminoazobenzole und Helianthine folgendermaßen darstellen:

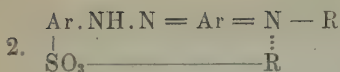
Es gibt im festen Zustande vier und in Lösung drei verschiedene Amino-azobenzolsalze und Helianthine: Erstens eine gelbe bis rote azobenzol-ähnlich absorbierende azoide Reihe (s. unten Formel 1), zu der außer den Azobenzol-trimethylammoniumsalzen bisher nur die Salze aus Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzol und das zugehörige Helianthin in stark saurer Lösung gehören. Zweitens besteht eine gleichfalls gelbe bis orange Reihe, aber von sehr viel stärkerer, den roten chinoiden Salzen ähnlicher Absorption; hierher gehören wohl die meisten festen gelben Amino-azobenzolsalze¹⁾, vor allem sicher das ätherlösliche Dimethyl-amino-azobenzol-oxalat²⁾ und als innere Sulfonate die gelben Alkohol-lösungen fast aller im festen Zustande roten Helianthine, sowie wohl auch die wenigen im festen Zustande gelben Helianthine. Diese zweite Reihe ist sicher nicht azoid konstituiert und erhält, wenn man von komplizierten Nebenvalenz-Formeln absieht, am einfachsten eine chinoiden Formel (s. unten Formel 2), der zufolge diese Reihe valenzisomer ist mit den nun folgenden Chromoisomeren. Diese dritte Reihe ist ausnahmslos tief rot, von stärkster, dem Fuchsin sehr ähnlicher Absorption und daher sicher von chinoider Struktur im Sinne der bekannten Formel $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NR}_2\text{X}$; diese Strukturformel liefert zwei Formeln valenzisomerer Ammoniumsalze (s. unten Formel 2 und 3), von denen also die erstere, wie eben erwähnt, den gelben chinoiden Salzen, und die letztere den roten chinoiden Salzen zuzuteilen sein dürfte. Zu dieser dritten Reihe gehören alle roten Amino-azobenzolsalze und alle roten Helianthine, bezw. deren rote Lösungen, natürlich mit Ausschluß der Derivate des Dimethyl-*o*-toluidins. Viertens existiert, aber nur im festen Zustande, eine fast schwarze, graphitähnliche Reihe von Aminoazosalen und Helianthinen, jedoch nur bei Vorhandensein mindestens eines beweglichen Amin-Wasserstoffatoms. Deshalb wird diese dunkelfarbigste Reihe wahrscheinlich durch Verschiebung dieses Atoms gebildet und könnte danach etwa im Sinne der unteren Formel (4) ebenfalls chinoid, aber den valenzisomeren Reihen (2) und (3) strukturisomer sein. Die Isomerien der Helianthine als innerer Sulfonate können daher analog denen der Aminoazobenzolsalze etwa folgendermaßen formell dargestellt werden, wenn $\text{Ar} = \text{Benzolrest}$, $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Wasserstoff, und Punktierung . . . Nebenvalenzbindung am Ammoniumstickstoff bedeutet:

¹⁾ A. Hantzsch, B. **41**, 1187 [1908].

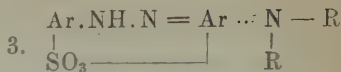
²⁾ A. Hantzsch, B. **46**, 1543 [1913].



Azoide Formen.

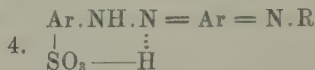


Orange gelbe Formen.



Rote Formen.

Chinoide Valenzisomere.



Fast schwarze chinoide Formen.

Zum Schluß sei darauf aufmerksam gemacht, daß die optische Untersuchung der Aminoazosalze und der Helianthine sehr einleuchtend zeigt, daß alle Schlüsse, die aus dem bloßen Vergleich der sichtbaren Farbe, aber ohne Berücksichtigung der Gesamtaborption auch jetzt noch bisweilen, namentlich von H. Kauffmann in seinen eigenen Arbeiten und seiner »Valenzlehre« gezogen werden, unsicher sind und sogar unrichtig sein können. So sind die Halogenmethyle aus Dimethylamino-azobenzol (die Azobenzol-trimethylammoniumsalze) und die gelben Säuresalze des Dimethylamino-azobenzols gelb; beide sind aber von völlig verschiedener Absorption und daher auch trotz gleicher Körperfarbe von verschiedener Konstitution. Umgekehrt sind alle Hydrochloride aus Aminoazobenzolen rot, aber ebenfalls nicht alle von gleicher Konstitution; denn die Salze aus Azobenzol-dimethyl-*o*-toluidin sind trotz ihrer roten Farbe optisch den orangegelben Azobenzol-trimethylammoniumsalzen sehr ähnlich und nur durch eine schwache Verschiebung des Spektrums nach dem Rot zu verschieden, also azoide Salze; während alle übrigen roten Formen völlig verschieden, nun zwar fuchsin-ähnlich absorbieren, und danach sicher chinoide Salze sind. Auch von hypsochromen und bathochromen Einflüssen bei der Salzbildung darf man kaum reden. So ist z. B. der Übergang des orangegelben Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzols in das rote Hydrochlorid zwar dem Anschein nach ein bathochromer Vorgang; tatsächlich ist aber die Verschiebung der Gesamtaborption, wie Tafel IV zeigt, nur in ihrem kleinsten, dem sichtbaren Gebiete bathochrom, aber im viel größeren Gebiete des Ultraviolett viel stärker hypsochrom. Auch diese Bezeichnungen sollten also aufgegeben werden, wenn sie nur auf dem Augenschein beruhen.

Meinem früheren Privatassistenten Hrn. Dr. K. Schönbürg danke ich für seine Mitwirkung bei dieser Arbeit bestens.

24. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Chemische Lichtwirkungen, XXXI. Autooxydationen, VIII.

(Eingegangen am 22. Januar 1915.)

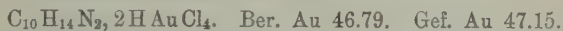
Es schien uns interessant, das Verhalten einiger Alkaloide gegenüber dem Licht bei Gegenwart von Sauerstoff kennen zu lernen; wir haben zu dem Zweck zunächst das Nicotin und das Piperidin näher untersucht.

Nicotin.

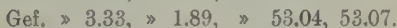
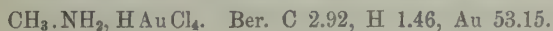
Drei Kolben von je 5 l Inhalt, die 12 g Nicotin in 100 ccm Wasser gelöst enthielten, und mit Sauerstoff gefüllt waren, wurden während der Monate Mai-November belichtet. Nach dieser Zeit enthielten die Kolben eine schwach gelb gefärbte Lösung; ihre Reaktion war schwach sauer und der Sauerstoff war fast vollständig verbraucht worden. Nach verschiedenen Vorversuchen sind wir schließlich bei folgendem Verfahren der Aufarbeitung stehen geblieben.

Der Inhalt eines Kolbens wurde nach Verdünnung mit Wasser mit 20 g aufgeschlämmtem kohlensaurem Barium versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das alkalisch reagierende Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne gebracht; es wurden so 5.3 g salzsaures Salz erhalten.

Um über die Natur der übergegangenen Basen Aufklärung zu erhalten, haben wir die salzsauren Salze zunächst mit Goldchlorid versetzt, um so das unverändert gebliebene Nicotin abzuscheiden. Die Goldfällung, aus Wasser weiter umkrystallisiert, schmolz bei 194° und hatte die Zusammensetzung:



Aus den Mutterlaugen dieser Fällung ließ sich beim Eindampfen kein einheitliches Produkt abscheiden. Wir haben daher diese Laugen entgoldet und die so wiedererhaltenen salzsauren Salze mit Platinchlorid versetzt; auf diese Weise gelang es uns, eine geringe Menge von Ammoniak in Form von Platinsalmiak abzuscheiden. Vom Platinsalz sind wir dann wieder zum Goldsalz zurückgekehrt, indem wir nach der Entfernung des Platins mit Schwefelwasserstoff die wiedererhaltenen salzsauren Salze mit Goldchlorid versetzten. So erhielten wir schließlich homogene, nadelförmige, gelbe Krystalle, die sich als die Chlorgoldverbindung des Methylamins erwiesen.



Der Anteil des ursprünglichen Produkts, der bei der Destillation mit kohlensaurem Barium zurückbleibt, wurde nach Entfernung des letzteren mittels Filtration durch Eindampfen im Vakuum zur Trockne gebracht. Der erhaltene Rückstand stellte eine braune, zähe, harzartige Masse dar. Diese wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen; auf diese Weise blieb ein schmutzig-gelbes, aus Bariumsalzen bestehendes Pulver zurück, während die Hauptmenge in Lösung ging. Durch Einengen der braunen alkoholischen Lösung und Zusatz von überschüssigem trockenem Äther ließ sich noch eine weitere Menge der Bariumsalze abscheiden. Die alkoholische Ätherlösung läßt, nach Entfernung der Bariumsalze, beim Eindampfen einen braunen Sirup zurück, der das Hauptprodukt der Reaktion — bei Verarbeitung der 3 Kolben erhielten wir hiervon ca. 30 g — darstellt.

Die weitere Reinigung dieses Produkts bot uns anfangs Schwierigkeiten; nach verschiedenen Versuchen entschlossen wir uns, die darin enthaltene Base in Form des Pikrats abzuscheiden. Der in Rede stehende Sirup wurde in Anteilen von 10 g in ungefähr 1½ l Wasser gelöst und diese Lösung mit einer wäßrigen, in der Kälte gesättigten Lösung von Pikrinsäure (1½ l) versetzt. Es bildet sich eine harzartige, schmutzigbraune Fällung, die sich bei ruhigem Stehen an den Wänden des Becherglases absetzt, während aus der stark milchigen darüber stehenden Flüssigkeit beim Behandeln auf der Schüttelmaschine eine gelbe Fällung sich abscheiden läßt. Diese letztere, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, stellt gelbe kleine Prismen oder Würfchen dar, die bei 168° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht dem Pikrat einer Base von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2O$.

$C_{22}H_{20}O_{15}N_8$. Ber. C 41.51, H 4.14.

Gef. » 41.45, » 3.31.

Diese Verbindung hat dieselbe Zusammensetzung wie das Oxy-nicotin von Pinner und Wolffenstein¹⁾, welches sie bei der Oxydation des Nicotins mit Wasserstoffsuperoxyd erhielten. Der Schmelzpunkt dieses Pikrats, den sie bei 154—158° angeben, ist jedoch etwas niedriger als der von uns beobachtete.

Um über die Natur unseres Produkts ins Klare zu kommen, müßte die Untersuchung von neuem in Angriff genommen werden.

Das in Alkohol und Äther, wie wir vorher erwähnten, unlösliche Bariumsalz wurde zunächst in wäßriger Lösung mit Tierkohle behandelt und sodann genau mit Schwefelsäure das Barium entfernt. Das nach dem Filtrieren des schwefelsauren Bariums erhaltene Filtrat

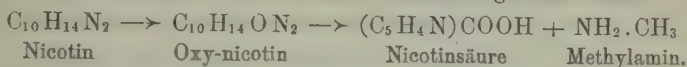
¹⁾ B. 24, 64 [1891]; 25, 1428 [1892]; 28, 460 [1895]; 34, 2412 [1901] und Beilstein IV, 858.

lieferte beim Eindampfen einen bräunlichen Sirup, aus dem sich beim Stehen über Schwefelsäure Krystalle abschieden. Letztere aus Wasser wiederholt umkrystallisiert stellen Nadeln dar, die bei 234° schmelzen und die Zusammensetzung der Nicotinsäure besitzen. Die Menge war übrigens nur gering: 1 g aus 36 g angewandten Nicotins; diesem entspricht auch die geringe Menge des Methylamins.

$C_6H_5O_2N$. Ber. C 58.53, H 4.06.

Gef. » 58.72, » 4.06.

Die Autooxydation des Nicotins unter dem Einfluß des Lichtes liefert also, neben harzigen Produkten, als Hauptprodukt das oben-erwähnte Oxy-nicotin, und bei weiterer Autooxydation dieses letzteren Nicotinsäure und Methylamin. Der ganze Vorgang ließe sich durch nachstehende Formeln wiedergeben, wobei die Konstitution des Oxy-nicotins noch unklar bleibt. Die Oxydationsprodukte des Pyrrolidin-ringes könnten Kohlensäure und Ameisensäure gewesen sein.



Nicotin

Oxy-nicotin

Nicotinsäure

Methylamin.

Wie man also sieht, oxydiert sich das Nicotin am Lichte zum Teil in tiefgehender Weise.

Piperidin.

Es wurden im ganzen 40 g dieser Base in 400 ccm Wasser gelöst, während der Monate Mai-November belichtet. Das Endprodukt stellte eine bräunliche, noch alkalisch reagierende Lösung dar; der Sauerstoff war fast vollständig aufgebraucht worden.

Die Aufarbeitung geschah in analoger Weise wie bei dem vorigen Versuch. Das Gesamtreaktionsprodukt wurde zunächst mit Wasserdampf destilliert, um die freien Basen zu entfernen. Wir erhielten 24 g der salzsauren Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Schmp. 240° (Ladenburg gibt 237° an) ist der des salzsauren Piperidins. Die zurückgebliebenen Mutterlaugen lieferten mit Goldchlorid eine Fällung, die bei 216° schmolz und sich ebenfalls als aus Piperidin bestehend erwies:

$C_5H_{11}N, HAuCl_4$. Ber. 46.40. Gef. 46.86.

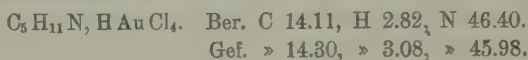
Die bei der Destillation mit Wasserdampf zurückbleibende Flüssigkeit wurde nach Zugabe von kohlensaurem Barium einer nochmaligen Destillation unterworfen. Das aufgefangene alkalische Destillat lieferte 8.2 g salzsaures Salz, das sich ebenfalls aus Piperidin bestehend erwies. Aus 40 g angewandtem Piperidin erhielten wir also im ganzen 32 g salzsaures Salz.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf wurde nach dem Filtrieren des überschüssigen kohlensauren Bariums durch Ein-

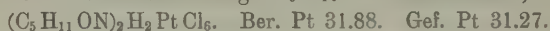
dampfen im Vakuum zur Trockne gebracht. Der braune, harzartige Sirup wurde nun, wie beim vorigen Versuch, mit absolutem Alkohol und Äther behandelt. Die unlöslichen Bariumsalze wurden durch Filtrieren getrennt. Aus dem Alkohol-Äther-Filtrat erhielten wir beim Eindampfen einen braunen Sirup — 15.9 g —, dessen Weiterverarbeitung uns große Schwierigkeit bot.

Einen Teil dieses Sirups haben wir in das salzsaure Salz verwandelt und dann nach einander daraus zuerst das Goldsalz und dann das Platinsalz dargestellt.

Das erstere, das bei 219° schmolz, erwies sich aus Piperidin-chlorgold bestehend:



Das zweite, wozu wir die wieder entgoldeten Mutterlaugen des ersteren verwandten, lieferte uns, nach Entfernung von ebenfalls vorhandenem Ammoniak in Gestalt von Platinsalmiak, mit Platinchlorid lange, orangerote Nadeln, die bei 200° schmolzen, und bei der Analyse Zahlen lieferten, die auf die Gegenwart einer sauerstoffhaltigen Base von der Zusammensetzung » $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON}$ « hindeuten¹⁾.



Die Menge war zu einer weiter eingehenden Untersuchung unzureichend.

Einen andern Teil des oben erwähnten braunen Sirups haben wir mit Natriumhydrat versetzt und dann die in Freiheit gesetzten Basen abdestilliert; der Rückstand wurde mit Schwefelsäure versetzt und wiederholt ausgeäthert. So erhielten wir neben viel Ameisensäure einen geringen krystallinischen Rückstand, der aus Wasser mehrmals umkrystallisiert, bei 92–96° schmolz. Die geringe Menge erlaubte uns keine weitere Untersuchung; es ist indessen nicht unmöglich, daß es sich um Glutarsäure, die bei 97.5° schmilzt, handelt.

Die oben erwähnten, in Alkohol-Aceton unlöslichen Bariumsalze bestanden aus einem in warmem Wasser leicht, und einem ziemlich schwer löslichen Anteil. Aus dem ersteren erhielten wir, nachdem das Barium mit Schwefelsäure genau entfernt war, bei der darauf folgenden Destillation in beträchtlicher Menge Ameisensäure. Der Rückstand von der Destillation wurde mit der Flüssigkeit vereinigt, die wir, nach dem genauen Ausfällen mit Schwefelsäure der in warmem Wasser schwerer löslichen Bariumsalze erhielten. Beim Eindampfen

¹⁾ Es ist möglich, daß es sich um den Amino-valerianaldehyd handelt. Siehe Wolfenstein, B. **25**, 2781 [1892]; **26**, 2591 [1893] und Haase und Wolfenstein, B. **37**, 3228 [1904]; ferner Beilstein I, 949 und Suppl.-Bd. I, 480.

dieser Lösung schieden sich krystallinische Krusten ab, die aus Wasser weiter umkrystallisiert bei 185—186° schmolzen und sich als Bernsteinsäure erwiesen. Das daraus dargestellte Silbersalz ergab:

$C_4H_4O_4Ag_2$. Ber. Ag 65.06. Gef. Ag 64.85.

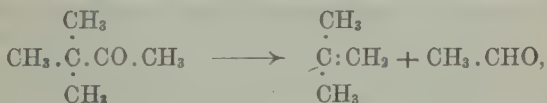
Das Piperidin unterliegt im Licht in geringerer Menge der Autooxydation als das Nicotin; die Autooxydation ist aber auch in diesem Falle eine tiefeingreifende. Es bildet sich auch hier als erstes Produkt eine sauerstoffhaltige Base, die wir bisher noch nicht genügend haben identifizieren können; es ist nicht unwahrscheinlich, daß es sich um die zuerst von R. Wolfenstein bei der Behandlung des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltene Verbindung handelt, die ein isomeres Oxyd des δ -Amino-valerianaldehyds darstellt. Dieser letztere liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure¹⁾, die wir unter den Produkten der Autooxydation im Licht aufgefunden haben.

Als Anhang zu unserer heutigen Mitteilung fügen wir noch die Resultate hinzu, die wir bei der Autooxydation des

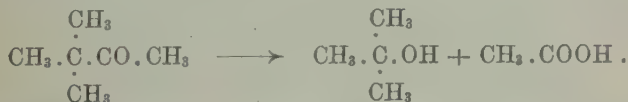
Pinakolins

erhalten haben.

Aus unserer früheren Untersuchung über die Spaltung dieses interessanten Ketons am Licht²⁾ ging hervor, daß die Zersetzung aller Wahrscheinlichkeit gemäß nach folgendem Schema statthat:



d. h. es bildet sich Butylen und Acetaldehyd in analoger Weise wie bei der Aldehydspaltung der Cycloketone. Da nun die Autooxydation dieser letzteren immer der hydrolytischen Spaltung entspricht, nahmen wir an, daß wir bei der Untersuchung der Autooxydation am Licht eine Bestätigung des erwähnten Vorgangs finden könnten. In der Tat ist dies nun der Fall, und die von uns erhaltenen Produkte sind Trimethyl-carbinol und Essigsäure,



Ersteres liefert bei der weiteren Oxydation Aceton, Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure. Bei der Oxydation des

¹⁾ Beilstein, Suppl.-Bd. I, 480.

²⁾ B. 43, 1349 [1910].

Pinakolins mit Permanganat oder mit Chromsäure erhält man statt dessen entsprechend Trimethyl-brenztraubensäure¹⁾ oder Trimethyl-essigsäure.

7 Kolben von je 3 l Inhalt, die jeder 5 g Pinakolin und 100 ccm Wasser enthielten und mit Sauerstoff gefüllt waren, wurden während der Monate Juni-November belichtet. Beim Öffnen der Kolben läßt sich Kohlensäure nachweisen. Der Inhalt sämtlicher Kolben wurde mit *n*-kohlensaurem Natrium neutralisiert — es wurden davon 160 ccm verbraucht — und die neutrale Lösung der Destillation unterworfen.

Im Destillationsrückstand befand sich viel Formaldehyd, den wir, außer durch den Geruch, mittels der Verbindung, die er mit *p*-Diphenyl-dihydrazin gab, und die bei 220° schmolz, nachweisen konnten; um den Aldehyd völlig zu entfernen, dampften wir die Salzlösung unter Einleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbade in einer Schale ein. Dieser Rückstand reagierte nicht mit Phenylhydrazin, ein Beweis für die Abwesenheit der oben erwähnten Trimethyl-brenztraubensäure. Einen Teil des Salzlückstandes versetzten wir mit salpetersaurem Silber. Beim Erwärmen erhielten wir eine bedeutende Schwärzung des abgeschiedenen Niederschlags, herrührend von der Gegenwart von Ameisensäure. Die Salzlösung wurde dann so lange gekocht, bis keine Reduktion mehr statthatte; aus dem klaren Filtrat schied sich dann beim Erkalten Nadeln von essigsäurem Silber ab.

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.66. Gef. Ag 64.14.

Das oben erwähnte Destillat, das einen ausgesprochenen Geruch nach Aceton hatte, wurde durch eine nochmalige Destillation auf ca. 75 ccm angereichert; als es dann mit kohlensaurem Kalium ausgesalzen wurde, lieferte es uns 17 g einer öligen Flüssigkeit. Um das in derselben enthaltene Aceton abzuscheiden, haben wir sie zu einer Lösung von 15 g salzsaurem Semicarbazid und ebensoviel essigsäurem Kalium in 40 ccm Wasser gegeben. Nach einigen Tagen ruhigen Stehens trennten wir die abgeschiedene Fällung des Semicarbazons des Acetons, die aus Methylalkohol weiter gereinigt, bei 190—191° schmolz²⁾.

$C_4H_9ON_3$. Ber. N 36.54. Gef. N 36.61.

Das Filtrat von dem abgeschiedenen Semicarbazon wurde destilliert; aus der übergegangenen Flüssigkeit schied sich beim Aussalzen mit kohlensaurem Kalium der tertiäre Butylalkohol ab. Um die letzten darin enthaltenen Spuren von Aceton zu entfernen, haben wir die Behandlung mit Semicarbazidlösung nochmals wiederholt. So erhielten wir eine alkoholische Flüssigkeit, die über Bariumoxyd längere Zeit getrocknet, vollständig glatt bei 81.83° übergang. Zur Analyse verwandten wir das bei 82° Übergehende, das kry-

¹⁾ Glücksmann, M. 1889, 773.

²⁾ Dies ist der Schmelzpunkt des Aceton-semicarbazons; Thiele und Stange geben 187° an. Siehe B. 27, 32 [1894].

stallinisch erstarrte und bei 25° schmolz. Dies sind die charakteristischen Eigenschaften des Trimethyl-carbinols¹⁾.

$C_4H_{10}O$. Ber. C 64.86, H 13.51.

Gef. » 64.86, » 13.36.

Die Autooxydation des Pinakolins war eine vollständige. Das Verhalten dieses Körpers, sowohl bei der Aldehydspaltung als auch bei der Autooxydation, läßt die Untersuchung des Verhaltens am Licht ähnlicher Verbindungen aussichtsreich erscheinen.

Zum Schluß möchten wir noch der tatkräftigen Hilfe, die uns bei der Ausführung dieser Untersuchung die HHrn. G. B. Bernardis sowie Emilio v. Sernagiotto zuteil werden ließen, gedenken.

Bologna, 10. Januar 1915.

25. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXXII.

(Eingegangen am 22. Januar 1915.)

Die Versuche, die wir in unserer heutigen Mitteilung kurz beschreiben, beruhen auf einer ursprünglichen Beobachtung des Hrn. Dr. Eugen Bernhard in Schwanheim a. Main. Er teilte uns nämlich brieflich vor einiger Zeit — im Dezember 1913 — mit, daß er beobachtet habe, daß, wenn Benzaldehyd, der benzoesaures Kupfer enthält, dem Lichte ausgesetzt werde, ein Kupferspiegel an den Gefäßwänden sich abscheidet, der im Dunkeln wieder verschwinde. Dieses Verhalten sei nicht nur auf das benzoesaure Kupfer beschränkt, insofern als auch Bleisalze ein analoges Verhalten aufweisen.

Diese seine Beobachtungen stellte er uns zur Verfügung, und es ist uns heute eine angenehme Pflicht, ihm für sein außerordentliches Entgegenkommen zu danken.

Um diese Vorgänge nun genauer zu verfolgen, haben wir die Anwendung des Benzaldehyds als Lösungsmittel von vornherein ausgeschlossen, da er Veranlassung zur Bildung seiner Polymerisationsprodukte gegeben hätte, und in Benzollösung gearbeitet.

Benzoesaures Kupfer und Benzaldehyd.

7 Glasröhren, die jede 6 g benzoesaures Kupfer und 2 g Benzaldehyd, in 50 cm Benzol gelöst, enthielten, wurden während der Monate März-September belichtet. Während der Belichtung ballt sich

¹⁾ Butlerow, A. 162, 232.

das blaue Pulver zusammen und nimmt eine bräunliche Färbung an, während sich gleichzeitig an den Wänden der Röhren ein Metallspiegel abscheidet; am Schluß der Belichtung befand sich in den Röhren eine graue, krystallinische Masse, daneben in geringerer Menge ein braunes, schweres Pulver, und einige blaue wohl ausgebildete Krystalle; die Lösung war gelb-bräunlich gefärbt.

Die krystallinische Ausscheidung wurde auf dem Filter abgesaugt, mit Benzol kurz nachgewaschen, und an der Luft getrocknet, sie wog 10 g und bestand zum weitaus größten Teil aus 2—5 mm großen Prismen und dem oben erwähnten braunen Metallpulver. Die Trennung dieser beiden Körper voneinander bot uns anfangs große Schwierigkeiten, insofern die Krystalle sich ungemein leicht durch die gewöhnlichen Lösungsmittel zersetzten; schließlich gelang es uns ziemlich gut, die Krystalle aus dem Gemisch mittels eines elektrisierten Ebonitstabes, an dem die Krystalle haften blieben, abzuschneiden. Indem wir dieses Verfahren mehrmals wiederholten, konnten wir ein ziemlich homogenes Produkt erhalten. Es bestand aus kleinen farblosen Krystallen, die in Masse betrachtet eine graue Farbe hatten. Diese Krystalle sind in Wasser unlöslich, in konzentrierter Salzsäure lösen sie sich; fügt man zu dieser Lösung Wasser, so scheidet sich Benzoesäure ab, auf Zusatz von Kalilauge erhält man eine rote Fällung von Kupferoxydul. Obwohl die Analysenzahlen, der Natur der Sache nach, nicht ganz vollständig stimmen, glauben wir dennoch die Krystalle als benzoesaures Kupferoxydul ansprechen zu müssen.

$C_6H_5.COO.Cu$. Ber. C 45.50, H 2.73, Cu 34.42.

Gef. » 44.61, » 2.79, » 35.08.

Der Rückstand des Produkts von der Behandlung mit dem elektrisierten Ebonitstab wurde von dem Salz mittels Ammoniaks befreit, worin sich das benzoesaure Kupferoxydul leicht löst. Schließt man die Luft völlig aus, so erhält man eine farblose Lösung, die andererseits sofort sich intensiv blau färbt. Das in Ammoniak unlöslich zurückbleibende braune Pulver besteht der Hauptsache nach aus metallischem Kupfer.

Die oben erwähnte, ursprüngliche Benzollösung, gelbbraunlich gefärbt, färbt sich an der Luft sofort intensiv grün, ein Beweis, daß diese noch Oxydulsalz gelöst enthält. Beim Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine krystallinische Masse zurück, die nach Benzaldehyd roch. Mit Petroläther aufgenommen, blieben blaue Krystalle — 2.9 g — zurück, die augenscheinlich aus benzoesaurem Kupfer bestanden. Die Petrolätherlösung ließ nach Entfernung des Lösungsmittels einen Rückstand — 29 g —, der der Hauptmenge nach aus Benzoesäure bestand. Mit kohlensaurem Natrium aufgenommen

und ausgeäthert, bekamen wir ein Öl — 9 g —, das noch Benzaldehyd enthielt. Nach der Behandlung mit Bisulfidlösung blieb ein öliges, harzartiger Rückstand (3.2 g), von dessen näherer Untersuchung der geringen Menge wegen wir Abstand nehmen mußten.

Das benzoesaure Kupfer wird also durch die Einwirkung des Benzaldehyds im Licht zu benzoesaurem Kupferoxydul und metallischem Kupfer reduziert, während sich Benzoessäure bildet. Die Reaktion gehört daher zu den gegenseitigen Reduktionen und Oxydationen, die das Licht mit Vorliebe begünstigt. Sehr wahrscheinlich spielt das Wasser bei diesem Vorgang eine Rolle, aber um das mit Sicherheit entscheiden zu können, müßte der ganze Versuch unter Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit wiederholt werden. Wir gedenken später hierauf noch zurückzukommen. Inzwischen teilen wir heute noch kurz einen zweiten Versuch mit, den wir mit benzoesaurem Kupfer und Acetaldehyd ausführten.

Benzoesaures Kupfer und Acetaldehyd. 5 g benzoesaures Kupfer suspendiert in 50 ccm Acetaldehyd wurden in einem Rohr während der Monate Mai-Dezember belichtet. Das blaue Pulver, das im Aldehyd ganz unlöslich ist, färbt sich schon nach einigen Tagen braun, und verwandelt sich schließlich nach und nach in ein rot-braunes Pulver, während sich an den Wänden des Rohrs ein Kupferspiegel abscheidet. Die Lösung erhält sich farblos.

Der Rohrinhalt wurde filtriert und der Niederschlag einer Analyse unterworfen; dieselbe ergab:

C 0.77, H 0.63, Cu 98.91.

Das Pulver bestand also aus metallischem Kupfer, dem noch etwas organische Substanz anhaftete.

Das gesamte im Rohr ausgeschiedene Kupfer, sowohl das als Metallpulver abgeschiedene, sowie auch der an den Wänden haftende Spiegel wurde gewogen, wir erhielten im ganzen 0.951 g davon; auf das angewandte Benzoat berechnet ergibt sich, daß 91.5 % zu metallischem Kupfer reduziert waren.

Beim Eindampfen der Aldehydlösung blieb ein krystallinischer Rückstand, der stark nach Paraldehyd und Essigsäure roch.

Nachdem er im Vakuum über Natriumhydrat gestanden hatte, wurde er mit Petroläther aufgenommen, um so die bei der Reduktion gebildete Benzoessäure zu entfernen. Der in Petroläther unlösliche, schmutzig-grüne Rückstand gab in wäßriger Lösung mit Kalihydrat eine rote Fällung: ein Zeichen, daß geringe Mengen von Kupferoxydulsalzen in demselben vorhanden waren.

Benzoesaures Kupfer wird also im Licht von Acetaldehyd zu metallischem Kupfer reduziert. Benzoessäure wird frei und es entsteht

augenscheinlich Essigsäure. Auch diese Reaktion soll nochmals aufgenommen werden. Es ist ferner unsere Absicht, das Verhalten noch anderer Metallsalze im Licht in Gegenwart von Aldehyden und auch von Ketonen zu untersuchen.

Zum Schluß sprechen wir noch Hrn. Emilio v. Sernagiotto unsern Dank aus für die eifrige Unterstützung, die er uns bei Ausführung dieser Versuche zuteil werden ließ.

Bologna, 11. Januar 1915.

26. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXXIII.

(Eingegangen am 22. Januar 1915.)

In dem jüngst erschienenen Heft der *Gazzetta chimica* hat Hr. Prof. Paternò als Anhang zu seinen ebendasselbst früher veröffentlichten Arbeiten, eine Mitteilung unter dem Titel »Allgemeine Betrachtungen«¹⁾ veröffentlicht, die hauptsächlich an unsere Adresse gerichtet ist. Wir hätten sehr wohl diese Herausforderung mit Stillschweigen übergehen können, denn unsere Arbeiten sind genügend bekannt und bedürfen keiner weiteren Aufklärung; in Rücksicht aber auf einige seiner Bemerkungen glauben wir zeigen zu müssen, daß diese gänzlich unberechtigt sind.

Seit dem Jahre 1900 haben wir, indem wir alte Versuche²⁾ wieder aufnahmen, eine Reihe von systematischen Untersuchungen über »Chemische Lichtwirkungen« ausgeführt, wie sie in dieser Ausdehnung vor uns noch nicht gemacht worden waren, in der Absicht, nachzusehen, welche Reaktionen das Licht in den verschiedenen Gebieten der organischen Chemie veranlaßt oder begünstigt. Unsere Untersuchungen begannen wir, indem wir natürlicherweise ausgingen von unseren ersten Beobachtungen über das Chinon und das Nitrobenzol.

Bei Inangriffnahme einer derartigen weitläufigen Untersuchung glaubten wir von vornherein, daß es weder geboten noch nötig wäre, in allen Fällen die einzelnen Argumente zu erschöpfen, wir waren vielmehr der Meinung, es genüge gewissermaßen nur Besitz davon zu nehmen, um später bei gelegener Zeit wieder darauf zurückkommen zu können. So kam es, daß verschiedene von uns behandelte

¹⁾ G. 41, II, 463. ²⁾ B. 19, 2899 und Ref. 551 [1886].

Themata im Laufe der Zeit von neuem wieder aufgenommen oder auch scheinbar verlassen wurden.

Im Jahre 1909 ist nun Hr. Prof. Paternò in dieses Feld eingetreten und zwar, ohne jene Rücksicht uns gegenüber zu beobachten, die unter ähnlichen Umständen üblich ist, und die uns andere Fachgenossen, wenn sie Gelegenheit hatten, sich mit von uns früher berührten Gegenständen zu beschäftigen, stets zuteil werden ließen.

Hr. Prof. Paternò glaubt, daß die von ihm untersuchten Fälle wesentlich verschieden von den unseren seien, indem er versucht hervorzuheben, daß während wir vor allem mit den Oxydations- und Reduktionserscheinungen beschäftigt waren, er Versuche synthetischer Natur ausgeführt habe. Wir könnten ihm hierzu bemerken, daß wir diesen Unterschied zu machen für nicht geboten hielten. Schließlich ist die Bildung eines Pinakons auch ein synthetischer Vorgang und die des Triphenyl-äthylenglykols aus Benzophenon und Benzylalkohol ein gleichzeitiger Oxydations- und Reduktionsvorgang, insofern als in beiden Fällen das Licht den Übergang des Wasserstoffs der Alkoholgruppe zum Sauerstoff des Carbonyls bewirkt: die erstere oxydiert sich, während sich das andere reduziert. Das Wesentliche dabei ist, daß das Licht vorwiegend derartige Prozesse begünstigt, und daher lassen sich die von Prof. Paternò untersuchten Reaktionen zum großen Teil auf Vorgänge solcher Art zurückführen.

Hiermit möchten wir selbstverständlich keine Prioritätsansprüche erheben, die durchaus nicht an der Stelle wären. Wir freuen uns, wenn wir Mitarbeiter finden in einem Arbeitsfeld, in dem Platz für alle ist: uns genügt, wenn anerkannt würde, daß unser bescheidenes Werk die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf ein Gebiet gelenkt hat, das bisher etwas vernachlässigt worden war.

Wir hoffen daher, daß Hr. Prof. Paternò anerkennen wird, daß wir nicht die Absicht haben konnten, seine »Arbeit künstlich in falschem Licht darzustellen«, und wenn er es uns »gestattet«, werden wir ihm dies in größerer Ausführlichkeit in den einzelnen von ihm erwähnten Fällen zu beweisen suchen.

Schon in unserer ersten Mitteilung¹⁾ erwähnten wir:

»Das Benzophenon ist wie das Chinon eine Verbindung, die sich »mit größter Leichtigkeit unter Einwirkung des Lichts reduziert, und »nicht nur Alkohol, sondern viele andere organische Substanzen »führen es in Pinakon über.«

Hr. Prof. Paternò hat daher sehr wohl getan, sich dieser Verbindung bei seinen Versuchen zu bedienen, die auf diese Weise die unseren vervollständigen.

¹⁾ B. 34, 1537 [1901].

Bezüglich der Reaktion zwischen Cymol und Benzophenon ist er aber im Irrtum, wenn er glaubt, daß hierauf sich unsere Bemerkung bezieht:

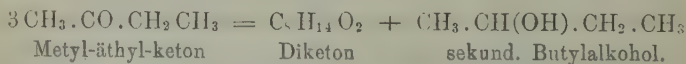
»Es scheint uns daher die Auffassung, die mehr oder weniger deutlich aus den jüngsten Veröffentlichungen des Hrn. Paternò durchblickt, als ob die von ihm jüngst beschriebenen chemischen Lichtwirkungen wesentlich verschieden von den unsrigen seien, wenig »berechtigt«.

Nein, in diesem Falle handelte es sich nicht um einen von dem unseren wesentlich verschiedenen Versuch, sondern vielmehr um genau denselben Versuch, den Hr. Prof. Paternò wiederholt hat, ohne hierbei mehr zu erhalten, als wir beobachtet hatten. Denn in unserer VI.¹⁾ Mitteilung sagten wir:

»Wir mußten uns jedoch überzeugen, daß zu einer genaueren Bestimmung der Umwandlung, die das Cymol erleidet, der Versuch mit größeren Mengen Materials ausgeführt werden müßte.«

Hr. Prof. Paternò hat nun den Versuch wiederholt, aber wie wir, nur mit 3 g Benzophenon und 10 g Cymol, und so gelang es ihm nicht, das zweite Produkt, das neben dem Benzopinakon entsteht, zu fassen. Indem wir diesen Versuch, unter Anwendung von je 50 g der beiden Verbindungen, wiederholten, fanden wir — s. unsere XVIII. Mitteilung²⁾ — daß dieser Körper Bicymyl ist. Daß wir diese Resultate »fünfzehn und einen halben Monat später«, nachdem seine Arbeit erschienen war, veröffentlichten, ist ganz richtig: Er hatte durch seine Arbeiten unsere Aufmerksamkeit auf unsere alten Versuche gelenkt, und wir haben getrachtet, sie in den Teilen zu vervollständigen, in denen dies Prof. Paternò nicht gelungen war. So erhielten wir ebenfalls bei der Reaktion zwischen Benzophenon und Toluol das Dibenzyl, das ihm ebenfalls ganz entgangen war.

Bezüglich der Bildung des Diketons »C₈H₁₄O₂« aus dem Methyl-äthyl-keton sagten wir, daß dies »ein unerwartetes und wirklich bemerkenswertes« Resultat darstelle, insofern das Methyl-äthyl-keton, zum Unterschiede vom Aceton, mit sich selbst nach folgender Gleichung reagiert:



Es reduziert sich zu sekundärem Butylalkohol und oxydiert sich zu Diketon; dieses letztere ist aber eine wegen seiner nahen Beziehungen zum Tetramethyl-pyrrol interessante Verbindung. Derselben Ansicht war übrigens auch Willstätter³⁾.

¹⁾ B. 36, 1578 [1903]. ²⁾ B. 43, 1536 [1910]. ³⁾ B. 47, 293 [1914].

Sehr sonderbar erscheint die Bemerkung des Hrn. Prof. Paternò bezüglich der grundlegenden Reaktion, die zwischen Benzophenon und Benzylalkohol unter Bildung des Triphenyl-äthylenglykols stattfand. Er sagt:

»Sie fügen aber, offenbar als Beweis, daß der Reaktionsverlauf ihnen nicht klar war, hinzu: Die Formel des Triphenylglykols selbst bedürfe, um angenommen zu werden, noch weiterer experimenteller Beweise«.

Dieser Vorbehalt hatte damals darin seine Begründung, als es uns entgangen war, daß das Triphenyl-äthylenglykol schon bekannt war, in unserer ausführlicheren Mitteilung, die wir in der *Gazzetta chimica*¹⁾ veröffentlichten, sagen wir dann in der Tat diesbezüglich:

»Dieser Körper ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem von A. Gardeur erhaltenen, dem dieser Forscher den Schmp. 164° (wir fanden 168°) zuschreibt. Sowohl aus seinen als aus unseren Versuchen geht deutlich hervor, daß ihm die Konstitution des Triphenylglykols zukommt, dessen Bildung im Lichte durch die Kondensation des Benzophenons mit Benzylalkohol eine interessante Tatsache ist, obwohl sich diese infolge unserer Arbeiten voraussehen ließ«.

Bei dieser Gelegenheit könnte man versucht sein, die an uns gerichteten Worte des Prof. Paternò »unsere Arbeit künstlich in falschem Lichte darzustellen« an seine Adresse wieder zurückzugeben.

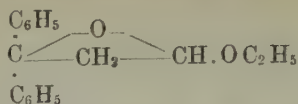
Hr. Prof. Paternò darf sich daher nicht wundern, wenn, nach der Veröffentlichung seinerseits von vielen anderen Fällen der gleichen Art, wir unsere Versuche über die Aldol- oder Enol-Kondensationen, wie er sie nennt, von neuem aufgenommen haben: wir waren hierin in unserem vollen Rechte, und es war gerade bei dieser Gelegenheit, daß wir, wie schon oben erwähnt, schrieben, daß die von ihm beschriebenen photochemischen Reaktionen nicht wesentlich verschieden von den unseren seien; uns will es scheinen, als ob wir hier sehr bescheiden gewesen sind.

Bezüglich der Reaktion zwischen Benzophenon und Äther haben wir uns aus verschiedenen Gründen enthalten, die diesbezüglichen Versuche des Hrn. Paternò zu erwähnen. Zunächst einmal, und zwar vor allem deshalb, weil er auf unseren schon im Jahre 1901²⁾ ausgeführten Versuch keine Rücksicht nahm; damals schon sagten wir, daß das Benzophenon in Pinakon und in eine harzige Substanz sich verwandle, die wir aber nicht als einheitlich erkennen konnten, in der sich aber mittels der bekannten Zeiselschen Methode die Gegenwart von Äthoxylgruppen nachweisen läßt«.

¹⁾ G. 34, II, 133 [1904].

²⁾ B. 34, 1541 [1901] und G. 32, I, 241.

Hr. Prof. Paternò, der nach 9 Jahren denselben Versuch wiederholte, erhielt wesentlich nichts mehr als wir damals, denn sein Harz, dem er mit Vorbehalt die Konstitution:



zuschreibt, lieferte ihm 12.3 % Äthoxyl, während diese Formel 17.7 % verlangt. Das Molekulargewicht wäre 254, während er 310 findet. Er selbst sagt deshalb, daß diese Resultate »beweisen, daß die Substanz noch nicht ganz rein war und noch Pinakon enthält«.

Indem wir unseren alten Versuch wiederholten, fanden wir¹⁾ außer dem Benzopinakon und dem Harz einen krystallinischen, bei 51° schmelzenden Körper, der Prof. Paternò entgangen war und dem wir die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$, d. h. den eines Additionsproduktes, zuschrieben. Was das Harz anbetrifft, so haben wir uns beschränkt zu sagen, daß seine Bildung mit der des Benzopinakons in Beziehung steht, ohne eine Formel für dasselbe aufzustellen, obwohl wir das Molekulargewicht (363—372) und den Äthoxylgehalt (14.80) bestimmt haben. Uns, die wir mit den Harzen weniger vertraut sind, schien obige Formel zum wenigsten verfrüht, und so haben wir auch, um uns alle diese Bemerkungen zu ersparen, geglaubt, diese seine Untersuchung mit Stillschweigen übergehen zu können.

Die Harze, wie eben auch unsere wiederholten Versuche über die Polymerisation des Benzaldehyds beweisen, und die Hr. Prof. Paternò mit augenscheinlichem Wohlgefallen anführt, bieten allbekannte Schwierigkeiten, wir möchten ihm aber in Erinnerung bringen, daß wir gelegentlich unserer ersten Veröffentlichung²⁾ über diesen Gegenstand sagten: »man könnte ihm die Formel $4(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3)$ zuerteilen, wir wagen indessen dies nicht zu tun, und schließen nicht aus, daß die Übereinstimmung der Zahlen eine zufällige ist«.

Unsere weiteren Arbeiten³⁾ stellen eine regelrechte Wiederaufnahme dieser Untersuchung dar, über die uns niemand Vorwürfe machen kann. Hr. Prof. Paternò möge uns nur glauben, der Grund, weshalb wir uns in Kollision befinden, liegt nicht in dem »an Ergebnissen so fruchtbaren Thema« — die Ironie ist hier nicht am Platze —, sondern in der Tatsache, daß seine Untersuchungen sich in einem Felde bewegen, das manchmal zu nahe das unsrige berührt.

Zum Schluß möchten wir noch eine Beobachtung hier vervollständigen, über die wir schon in unserer XXX. Mitteilung⁴⁾ eine

¹⁾ B. 44, 1557 [1911].

²⁾ R. A. L. 10, I, 99 [1901].

³⁾ B. 36, 1575 [1903]; 42, 1386 [1909].

⁴⁾ B. 47, 1812 [1914].

kurze Andeutung gemacht haben. Es handelt sich um die Einwirkung des Lichts auf ein Gemisch von Äthylalkohol und Acetaldehyd, woraus, wie wir dies in einer unserer früheren Arbeiten¹⁾ annahmen, das Dimethyl-äthylenglykol entstehen mußte. Hr. Paternò hat in (Gemeinschaft mit G. Peret²⁾) diesen Versuch ausgeführt, ohne ihn indessen zu einem definitiven Abschluß zu bringen.

In Röhren belichteten wir ein Gemisch dieser beiden Körper, und zwar 345 ccm Alkohol und 55 ccm Acetaldehyd, während der Monate März/September. Das Produkt wurde zunächst auf dem Wasserbad, sodann der hinterbliebene Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Aus der wäßrigen, hierbei zurückgebliebenen Lösung schied sich beim Ausfällen mit kohlensaurem Kalium eine ölige, gelbe Flüssigkeit — 13 g — ab, die unter einem Druck von 26 mm zwischen 100—110° überging. Die ersten Anteile enthielten Diacetyl, das mittels seines bei 240° schmelzenden Dioxims erkannt wurde.

Der Hauptanteil, der unter gewöhnlichem Druck zwischen 178—185° — die Hauptmenge hiervon sott bei 182° — überging, bestand aus Dimethyl-äthylenglykol, für das der Sdp. 183—184°³⁾ angegeben wird.

$C_4H_{10}O_2$. Ber. C 53.33, H 11.11.

Gef. » 53.67, » 10.81.

Um die Identität zu bestätigen, haben wir das Glykol im Sonnenlicht mit Bromwasser oxydiert. Wir erhielten hierbei Diacetyl, das wir mittels seines bei 240° schmelzenden Dioxims erkennen und durch die Nickelsalz-Reaktion⁴⁾ noch weiter charakterisieren konnten.

Die Reaktion erfolgt also in der Tat so, wie wir vorausgesehen hatten, und wie dies nach der Untersuchung von Prof. Paternò wahrscheinlich war, nach der Gleichung:



und somit ist das Bild der Reaktionen, die sich unter dem Einfluß des Lichts zwischen Äthylalkohol und Aceton⁵⁾ vollziehen, vervollständigt.

Bologna, 13. Januar 1915.

¹⁾ B. 44, 1287 [1911]. ²⁾ G. 44, I, 152.

³⁾ Beilstein, III. Ausgabe, I, 262.

⁴⁾ Tschugaeff, B. 38, 2520 [1905]. ⁵⁾ B. 44, 1282 [1911].

27. W. Strecker und A. Willing: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Halogenide des Selen.

(Eingegangen am 26. Januar 1915.)

Wie Wuyts und Cosyns¹⁾ und später Taboury²⁾ gezeigt haben, reagieren Organomagnesiumverbindungen sehr lebhaft mit Schwefel und Selen in elementarer Form. Sie erhielten bei ihren Versuchen Thiophenol und Phenyldisulfid, sowie in analoger Reaktion Thionaphthol und Naphthylsulfid. Bei Verwendung von Selen entstanden die entsprechenden Selenide, sowie Selenophenol und Selenonaphthol.³⁾

Läßt man an Stelle des freien Schwefels das Chlorid S_2Cl_2 auf Organomagnesiumverbindungen einwirken, so wird, wie der eine von uns beobachtet hat⁴⁾, das Halogen durch den Alkylrest ersetzt, und es resultieren die entsprechenden Disulfide. In analoger Weise bilden sich bei Verwendung von Thionylchlorid die Sulfoxyde. So wurde aus Phenylmagnesiumchlorid und Schwefelchlorür Phenylsulfid erhalten. Ferner entstanden aus Thionylchlorid und Phenylmagnesiumbromid bzw. Benzylmagnesiumbromid die entsprechenden Sulfoxyde.

Um festzustellen, ob die den Schwefelverbindungen entsprechenden Selenderivate, das Selenchlorür Se_2Cl_2 und das Selenylchlorid $SeOCl_2$, gegen die Organomagnesiumverbindungen das gleiche Verhalten zeigen, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen wir diese Verbindungen auf Phenyl- und Benzylmagnesiumverbindungen einwirken ließen.

Die Reaktion zwischen Selenchlorür und Phenylmagnesiumbromid nahm den erwarteten Verlauf und lieferte das Phenylselenid, das die in der Literatur angegebenen Eigenschaften zeigte. Daneben entstand das Phenylselenol, das den Angaben von Krafft⁵⁾ entsprach.

Beide Produkte wurden zur näheren Charakterisierung bromiert, wobei das Phenylselenol ein Tetrabromid, das Phenylselenid ein Dibromid gab, das von Krafft und Vorster⁶⁾ schon früher dargestellt worden ist.

Bei der Behandlung mit Alkalilauge entsprach das Verhalten beider Verbindungen den Gesetzmäßigkeiten, die Fromm⁷⁾ bei derartigen Halogenderivaten aufgefunden hat. Das Diphenylselenol-tetrabromid spaltete das Halogen einfach ab unter Rückbildung des Ausgangskörpers, während das Diphenylselenoldibromid, wie schon Krafft

¹⁾ Bl. [3] 29, 689. ²⁾ Bl. [3] 29, 761. ³⁾ B. 43, 1131 [1910].

⁴⁾ B. 27, 1761 [1894]. ⁵⁾ B. 26, 2818 [1893]. ⁶⁾ A. 396, 76 [1913].

und Vorster¹⁾ beobachtet haben, hydrolytisch gespalten wurde, wobei das Phenyl-selenoxyd, $\text{SeO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, entstand.

Im Gegensatz zu der Reaktion zwischen Selenchlorür und Phenylmagnesiumbromid erfolgte beim Benzylmagnesiumbromid die Umsetzung anders als die Theorie voraussehen ließ. Zu erwarten war ein einfacher Austausch der Halogenatome gegen die Benzylreste und Bildung des Benzylselenids vom Schmp. 90° . Tatsächlich entstand aber neben diesem Produkt in beträchtlichen Mengen ein bei 128° schmelzender Körper, der halogenhaltig war und nur ein Atom Selen im Molekül enthielt. Die Analyse des Körpers führte zu der Formel $\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, so daß er als das Dibenzyl-selendichlorid zu betrachten ist. Das Entstehen des Körpers läßt sich erklären durch die Annahme, daß ein Teil des Selenchlorürs bei der Reaktion in Selenchlorid übergeht, wofür auch der Umstand spricht, daß bei der Zersetzung der Reaktionsprodukte mit verdünnter Schwefelsäure beträchtliche Mengen von freiem Selen beobachtet werden. Das Selentetrachlorid reagiert dann mit dem Benzylmagnesiumchlorid in der Weise, daß zwei Chloratome gegen Benzylreste ausgetauscht werden, während die beiden andern am Selen haften bleiben. Gestützt wurde diese Annahme durch Versuche, bei denen man Benzylmagnesiumchlorid auf festes Selentetrachlorid einwirken ließ, wobei das Dibenzyl-selendichlorid vom Schmp. 128° entstand. Daß das Halogen des Körpers von der Selenverbindung herrührt und nicht durch die Magnesiumalphenylverbindungen eingeführt wird, zeigt ein Versuch mit Selenbromür und Benzylmagnesiumchlorid. Hierbei entstand neben dem erwarteten Benzyl-diselenid ein bei 105.5° schmelzendes bromhaltiges Produkt, das sich als das Dibenzyl-selendibromid erwies.

Wird das Dibenzyl-selendichlorid mit Natronlauge behandelt, so geht es in das Benzyl-diselenid vom Schmp. 90° über. Die Reaktion erfolgt wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichungen:

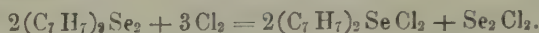


Aus zwei Molekülen des Dibenzyl-selendichlorids werden je ein Molekül Benzylchlorid und ein Atom Chlor abgespalten, so daß die beiden Reste sich zu Benzyl-diselenid vereinigen können. Das abgespaltene Benzylchlorid zerfällt sofort weiter unter Bildung von Benzylalkohol, der durch das gleichzeitig abgespaltene Chlor, das nach Fromm besonders reaktionfähig ist und wohl intermediär mit der

¹⁾ l. c.

Natronlauge Hypochlorit bildet, zu Benzaldehyd oxydiert wird. Die Annahme eines solchen Reaktionsverlaufs erscheint berechtigt, weil es gelang, die Halogenabspaltung quantitativ zu verfolgen und außerdem den Benzaldehyd zu isolieren, der durch Überführung in das Semicarbazon sicher identifiziert wurde.

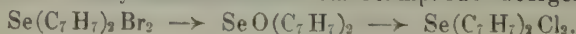
Läßt man auf das Benzyl-diselenid Chlor einwirken durch Einleiten des Gases in eine Äther- oder Chloroformlösung dieses Körpers, so entsteht das Dibenzyl-selendichlorid vom Schmp. 128° im Sinne der Gleichung:



Es wird also bei der Chlorierung aus dem Diselenid Selen abgespalten, das mit dem Chlor in Selenchlorür übergeht. Dieses läßt sich im Filtrat vom Dibenzyl-selendichlorid nachweisen durch sein Verhalten gegen Alkohol, der es unter Selenabscheidung zerstört. Die Reaktion kann nicht gestört werden durch unverändertes Diselenid, auch nicht durch noch gelöstes Dibenzyl-selendichlorid, da ersteres gegen Alkohol beständig ist, letzteres nur in der Wärme damit reagiert und zwar unter Abspaltung von Halogen, nicht aber unter Selenabscheidung. Eine weitere Chlorierung des Benzyl-diselenids zu einem Tetrachlorid läßt sich auch bei beliebig langer Behandlung mit Chlor nicht erreichen.

Die Einwirkung von Brom auf das Benzyl-diselenid haben in neuerer Zeit Fromm und Martin¹⁾ untersucht und in konzentrierter Chloroformlösung ein Tetrabromderivat von der Formel $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Se}_2\text{Br}_4$ mit einem Schmelzpunkt von 137° erhalten, ein Resultat, das wir bei einer Wiederholung des Versuchs bestätigen konnten. Bromiert man vorsichtig in ätherischer Lösung, so läßt sich auch das bereits oben erwähnte, dem Chlorderivat analoge Dibenzyl-selendibromid, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{SeBr}_2$, isolieren, das in Chloroform leicht löslich ist und vielleicht deswegen von den genannten Autoren bei dieser Reaktion nicht beobachtet worden ist.

Mit heißer, alkoholischer Natronlauge geht das Dibenzyl-selendibromid in Benzyl-diselenid über, wobei es die gleichen Spaltungsprodukte liefert wie das Dibenzyl-selendichlorid. Gegen wäßrige Alkalilauge zeigt es dagegen ein Verhalten, wie es Krafft und Vorster²⁾ bei dem Diphenyl-selendibromid zuerst beobachtet haben. Es erfolgt nämlich Abspaltung der Bromatome unter Bildung von Benzyl-selenoxyd, das bei 136° schmilzt, die Formel $\text{SeO}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ besitzt und mit Salzsäure in das Dibenzyl-selendichlorid vom Schmp. 128° übergeführt wird.



¹⁾ A. 401, 184 [1913].

²⁾ l. c.

Schließlich wurde Selenylchlorid, SeOCl_2 , mit Alkylmagnesiumhalogenid zusammengebracht, um vielleicht durch eine Reaktion, wie sie sich zwischen Thionylchlorid und Magnesiumalkylverbindungen abspielt, direkt zu den Selenoxyden zu gelangen. Die Umsetzung erfolgte aber nicht der Erwartung gemäß, sondern es entstanden sauerstofffreie Körper. Aus Selenylchlorid und Phenylmagnesiumbromid wurde Phenylselenid erhalten, das, mit Brom behandelt, das Dibromid vom Schmp. 140° gab; das Dibromid ließ sich mit Natronlauge nach den Vorschriften von Krafft und Vorster¹⁾ in das Phenylselenoxyd überführen, das schließlich mit Salzsäure das Diphenylselenidchlorid lieferte, das ebenfalls von diesen Autoren beschrieben worden ist.

Auch die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Selenylchlorid führte nicht zu dem gesuchten Selenoxyd. Hier entstand ein halogenhaltiges Produkt und zwar das Dibenzylselenidchlorid vom Schmp. 128° , das schon bei der Umsetzung des Benzylmagnesiumchlorids mit Selenchlorür beobachtet worden war. Es wird also auch hier der Sauerstoff abgespalten, vielleicht unter intermediärer Bildung von Selenioxyd und Selenotetrachlorid, von denen das letztere mit Benzylmagnesiumchlorid, wie schon erwähnt, das Dibenzylselenidchlorid liefern kann.

Es ergibt sich somit aus diesen Versuchen, daß das Verhalten des Selenchlorürs und des Selenylchlorids nur teilweise mit dem Verhalten der entsprechenden Schwefelverbindungen übereinstimmt. Analog sind die Reaktionen bei Schwefelchlorür und Selenchlorür mit Phenylmagnesiumverbindungen, denn hier entstehen in beiden Fällen die theoretisch vorauszusehenden Disulfide und Diselenide. Bei der Reaktion mit Benzylmagnesiumverbindungen zeigen sich jedoch Unterschiede. Während beim Schwefel die normale Reaktion erfolgt, die zum Benzyldisulfid führt, verläuft beim Selen die Reaktion in doppelter Richtung. Ein Teil des Chlorürs reagiert normal, so daß sich das Diselenid bildet, ein anderer Teil gibt unter Abspaltung von Selen einen chlorhaltigen Körper, das Dibenzylselenidchlorid.

In ähnlicher Weise ist auch das Verhalten des Thionylchlorids und des Selenylchlorids verschieden. Das Thionylchlorid liefert im wesentlichen sauerstoffhaltige Verbindungen, die Sulfoxyde, und nur in geringem Maße entstehen als Nebenprodukte die Sulfide. Beim Selenylchlorid werden analoge Verbindungen nicht gebildet, sondern es tritt vielmehr eine Abspaltung des Sauerstoffs ein, und es entstehen entweder Monoselenide oder ihre Halogenderivate.

¹⁾ l. c.

Experimentelles.

Selenchlorür und Phenylmagnesiumbromid.

2.4 g Magnesiumspäne (1 Atom) werden in 50 ccm Äther mit 15.7 g (1 Mol.) Brombenzol zusammengebracht. Dann werden unter guter Kühlung der Organomagnesiumverbindung 11.4 g Selenchlorür ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 30 ccm Äther tropfenweise zugesetzt. Es bilden sich zunächst weiße Produkte, die gegen Ende der Reaktion eine rotbraune Farbe annehmen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit verdünnter eiskalter Schwefelsäure zersetzt und dann ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das im Vakuum fraktioniert wird.

Zunächst gingen zwischen 150—170° beträchtliche Mengen über. Nach mehrmaligem Fraktionieren zeigte dieses Produkt den Siedepunkt von 159° bei 10 mm Druck, der auf das von Krafft und Lyons¹⁾ beschriebene Diphenyl-selenid hindeutete. Eine Analyse ergab die für diesen Körper berechneten Werte.

0.1840 g Sbst.: 0.4170 g CO_2 , 0.0744 g H_2O .

$\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ Ber. C 61.75, H 4.29.

Gef. » 61.81, » 4.51.

Da von Krafft und Vorster²⁾ ein gut krystallisierendes Bromderivat des Phenylselenids beschrieben ist, so wurde an das erhaltene Selenid Brom addiert. Das Selenid wurde entweder mit Äther verdünnt oder ohne Verdünnungsmittel direkt mit Brom zusammengebracht. Das Bromid schied sich sofort fest ab und krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff in orangefarbenen Nadeln, die den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 141° zeigten.

Eine zweite Fraktion, die bei 200—208° übergang, erstarrte in der Vorlage. Dieses feste Produkt, das Phenyl-diselenid, krystallisierte aus Alkohol in schönen gelben Nadeln, die konstant bei 62.5° schmolzen.

Die Selenbestimmung wurde nach der Methode von Pearson³⁾ ausgeführt. Die Substanz wurde mit Kaliumchlorat und konzentrierter Salzsäure zerstört; die dabei gebildete Selensäure wurde durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu seleniger Säure reduziert. Durch Kochen mit Hydrazinsulfat wurde dann das Selen abgeschieden, filtriert und bei 105° im Asbeströhrchen getrocknet und gewogen. Die Bestimmung ergab den für Phenyl-diselenid geforderten Wert und auch die anderen Eigenschaften entsprachen den früheren Angaben.

0.1166 g Sbst.: 0.0590 g Selen.

$\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ Ber. Se 50.71. Gef. Se 50.60.

¹⁾ B. 27, 1762 [1894].

²⁾ l. c.

³⁾ Fr. 9, 271 [1870].

Diphenyl-diselentetrabromid.

Zu einer ätherischen Lösung von Phenyldiselenid läßt man unter guter Kühlung die berechnete Menge Brom (2 Mol.) hinzutropfen. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen scheidet sich das Tetrabromid als rotes Pulver aus. Aus Äther krystallisiert es in prachtvoll roten Nadeln, die bei 111° schmelzen.

Beim Behandeln mit Natronlauge oder Sodalösung gibt die Substanz das gesamte Brom wieder ab und das Phenyl-diselenid wird zurückerhalten.

Die Reaktion läßt sich quantitativ verfolgen und kann zur Bestimmung des Broms benutzt werden. Die Substanz wird mit Sodalösung erwärmt bis zur völligen Entfärbung. Dann wird nach dem Erkalten von dem erstarrten Phenyl-diselenid abfiltriert und das Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt.

0.1119 g Sbst.: 0.1324 g AgBr. ϵ

$\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4$. Ber. Br 50.59. Gef. Br 50.35.

Eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung mit Bleichromat ergab folgende Werte:

0.1945 g Sbst.: 0.1631 g CO_2 , 0.0316 g H_2O .

$\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4$. Ber. C 22.78, H 1.58.

Gef. » 22.60, » 1.80.

Selenchlorür und Benzylmagnesiumchlorid.

2.4 g Magnesiumspäne (1 Atom) werden mit Äther übergossen und mit 12.65 g Benzylchlorid (1 Mol.) in Reaktion gebracht. Dann läßt man unter guter Kühlung eine Lösung von 11.45 g Selenchlorür ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 30 ccm Äther langsam zutropfen. Die entstandenen braunroten Produkte werden mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte vorsichtig zersetzt. Dann wird ausgeäthert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers krystallisieren zunächst weiße Nadeln aus, die aus Äther umkrystallisiert bei 128° schmelzen. Gegen Luft und Licht ist diese Verbindung nicht ganz beständig; die weißen Nadeln nehmen nach mehrtägigem Stehen eine rosa Farbe an, die auf ausgeschiedenes Selen zurückzuführen ist.

Aus der Mutterlauge scheidet sich beim völligen Verdunsten des Äthers noch ein zweiter Körper ab, entweder sofort krystallinisch oder mitunter als Öl, das beim Verreiben mit Methylalkohol fest wird. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in strohgelben, glänzenden Schuppen, die bei 90° schmelzen. Nach diesem Schmelzpunkt und nach seinem sonstigen Verhalten war das Produkt als das erwartete Benzyl-diselenid zu betrachten, das zuerst von Jackson¹⁾ auf

¹⁾ A. 179, 1 [1875].

anderem Wege erhalten worden ist. Durch eine Totalanalyse wurde es völlig identifiziert.

0.1784 g Subst.: 0.3222 g CO_2 , 0.0695 g H_2O .

$\text{Se}_2(\text{C}_7\text{H}_7)_2$. Ber. C 49.35, H 4.11.

Gef. » 49.26, » 4.36.

Zur Selenbestimmung wurde die Substanz mit Platinquarz und doppelter Sauerstoffzuleitung nach Dennstedt verbrannt. Zur Absorption der selenigen Säure wurden zwei Schiffchen mit wasserfreier Soda vorgelegt, die auf 400° erhitzt waren. Nach beendeter Verbrennung wurde der Inhalt der Schiffchen in ein Becherglas gespült und mit Salzsäure angesäuert. Das Selen fällte man mit Hydrazinsulfat und wog es nach dem Filtrieren und Trocknen im Gooch-Tiegel.

0.3440 g Subst.: 0.1594 g Se.

$\text{Se}_2(\text{C}_7\text{H}_7)_2$. Ber. Se 46.53. Gef. Se 46.33.

Der aus dem Äther zuerst abgeschiedene Körper vom Schmp. 128° war halogenhaltig. Nach der Analyse besaß er die Formel $\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, war also das Dibenzyl-selendichlorid.

Zur Analyse mußte das Produkt mit Kupferoxydpulver gemischt in einem mit Bleichromat gefüllten Rohr zunächst mit Luft und dann mit Sauerstoff verbrannt werden, da es beim Erhitzen mit Sauerstoff allein leicht verpuffte.

0.1738 g Subst.: 0.3224 g CO_2 , 0.0705 g H_2O .

$\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$. Ber. C 50.58, H 4.22.

Gef. » 50.59, » 4.53.

Bei der Bestimmung des Halogengehaltes erwies sich die Methode von Carius, die schon wegen der Gegenwart des Selens mißlich erschien, als unbrauchbar, da die Einschmelzröhren, auch wenn sie mit größter Sorgfalt zugeschmolzen waren, stets zersprangen. Schließlich gab das Verhalten des Körpers gegen Alkohol und Natronlauge eine Möglichkeit für die Halogenbestimmung. Eine gewogene Substanzmenge wurde mit Natronlauge und Alkohol unter Umrühren bis zur Gelbfärbung erwärmt. Dabei spaltet das Produkt alles Halogen ab und geht in das Benzylidisenid vom Schmp. 90° über. Nach dem Verdampfen des Alkohols läßt man erkalten, filtriert von dem erstarrten Benzylidisenid ab und fällt aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat das Chlor mit Silbernitrat.

0.2898 g Subst.: 0.2505 g AgCl .

$\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 21.35. Gef. Cl 21.45.

Spaltung des Dibenzyl-selendichlorids mit Natronlauge.

Zur sicheren Feststellung des Reaktionsverlaufes bei der Halogenabspaltung mit Natronlauge aus dem Dibenzyl-selendichlorid wurden noch zwei Versuche mit größeren Mengen dieses Produktes angestellt.

Bei dem ersten Versuch erhitze man das Dibenzyl-selendichlorid mit Natronlauge und Alkohol zum Sieden und ließ dann erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren den für das

Benzyl-diselenid angegebenen Schmelzpunkt von 90° und außerdem konnten sie auch durch eine Analyse als solches identifiziert werden.

Beim zweiten Versuch konnte der aus dem abgespaltenen Benzylchlorid entstandene Benzaldehyd nachgewiesen werden. 2 g Dibenzyl-selendichlorid wurden in einem Fraktionierkölbchen mit verdünnter Natronlauge zum Sieden erhitzt und destilliert. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Öl wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl, das den Geruch des Benzaldehyds hatte, gab mit Semicarbazid zusammengebracht eine weiße, bei 214° schmelzende Verbindung. Als Vergleichspräparat wurde aus Benzaldehyd und Semicarbazid das Semicarbazon dargestellt, das ebenfalls den Schmp. 214° besaß. Mit dem Semicarbazon des Spaltungsproduktes gemischt zeigte es keine Depression des Schmelzpunktes.

Chlorierung des Benzyl-diselenids.

In eine gut gekühlte Lösung von 3 g Benzyl-diselenid in Äther oder Chloroform leitete man Chlor ein. Es schied sich sofort in Form von weißen Nadeln ein Körper aus, der mehrmals aus Äther umkrystallisiert den Schmp. 128° zeigte. Es war somit aus dem Diselenid das Chlorderivat mit einem Selenatom entstanden.

Die Chlorbestimmung wurde in der oben beschriebenen Weise durch Spaltung mit alkoholischer Natronlauge ausgeführt.

0.1974 g Subst.: 0.1714 g AgCl.

$\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 21.35. Gef. Cl 21.48.

Die Selenbestimmung wurde wie oben beschrieben nach Pearson ausgeführt. Als Fällungsmittel diente wieder das Hydrazinsulfat. Das Selen wurde im Gooch-Tiegel bei 105° getrocknet und gewogen.

0.3984 g Subst.: 0.0954 g Se.

$\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$. Ber. Se 23.84. Gef. Se 23.95.

Die Mutterlauge des Dibenzyl-selendichlorids enthielt das bei der Chlorierung abgespaltene Selen als Selenchlorür, aus dem durch Zusatz von Alkohol das Selen als roter Niederschlag gefällt werden konnte.

Dibenzyl-selendibromid.

Zu einer gut gekühlten, konzentrierten, ätherischen Lösung von Benzyl-diselenid ließ man die auf zwei Atome berechnete Menge Bromzutropfen. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen schied sich ein gelbes Krystallpulver ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Aus Äther krystallisiert der Körper in gelben Nadeln, die konstant bei 105.5° schmelzen. In Chloroform ist er, im Gegensatz zu dem Dibenzyl-selendichlorid, sehr leicht löslich.

Zur Brombestimmung wurde eine gewogene Menge der Verbindung mit Natriumhydroxyd im Nickeltiegel geschmolzen. Die Schmelze wurde nach

dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und das Brom mit Silbernitrat gefällt. Das Bromsilber wurde im Googh-Tiegel abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die Analyse ergab für den Körper die Formel des Dibenzyl-selendibromids $\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Br}_2$.

0.1574 g Subst.: 0.1390 g AgBr.

$\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Br}_2$. Ber. Br 37.88. Gef. Br 37.74.

Dibenzyl-selenoxyd.

4 g des Dibenzyl-selendibromids wurden mit einem Überschuß von 15-prozentiger Kalilauge verrieben und schwach erwärmt. Sobald die gelbe Farbe in Weiß übergegangen war, wurde rasch abgesaugt. Das weiße Produkt ließ sich nach dem Trocknen im Vakuum aus Benzol umkrystallisieren. Es schmolz bei 136° , war in Wasser ohne Zersetzung löslich und frei von Halogen. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung gab Werte, die auf die Formel $\text{SeO}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ stimmen.

0.1268 g Subst.: 0.2846 g CO_2 , 0.0599 g H_2O .

$\text{SeO}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$. Ber. C 60.61, H 5.05.

Gef. » 60.36, » 5.21.

Versetzte man die wäßrige Lösung des Dibenzyl-selenoxyds mit Salzsäure, so schied sich ein weißer Körper ab, der, wiederholt aus Äther umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 128° zeigte und identisch war mit dem oben beschriebenen Dibenzyl-selendichlorid.

Selenbromür und Benzylmagnesiumchlorid.

24 g Magnesiumspäne (1 Atom) wurden mit 12.65 g Benzylchlorid (1 Mol.) wie üblich in Reaktion gebracht. Dann ließ man unter guter Kühlung eine Lösung von 15.9 g Selenbromür ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 40 ccm Äther langsam zufließen. Nach dem Zersetzen der dunkelrotbraunen Produkte mit eiskalter Schwefelsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung krystallisiert zuerst in geringer Menge ein gelber Körper aus, der sowohl allein, als auch mit einem Vergleichspräparat von Dibenzyl-selendibromid gemischt, bei 105.5° schmilzt und somit mit diesem identisch ist.

Nach dem völligen Abdampfen des Äthers hinterbleibt Benzyl-diselenid zunächst ölig, wird aber beim Verreiben mit Methylalkohol fest und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 90° . Mit einem Vergleichspräparat von Benzyl-diselenid gemischt, schmilzt es ebenfalls bei 90° .

Selenylchlorid und Phenylmagnesiumbromid.

2.4 g Magnesiumspäne (1 Atom) werden mit 15.7 g Brombenzol (1 Mol.) zusammengebracht. Dazu gibt man tropfenweise unter starker Kühlung eine Lösung von 8.3 g Selenylchlorid ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 30 ccm Äther. Es scheiden sich weiße, unlösliche Produkte ab, die gegen das Ende der Reaktion rotbraun werden. Nach Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure wird ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein bernsteingelbes Öl zurück, das bei 11 mm Druck bei 159° siedet und auf folgende Weise als Phenylselenid identifiziert wird. Bei der Bromierung liefert es das von Krafft und Vorster beschriebene Diphenyl-selendibromid, das bei 141° schmilzt. Beim Verreiben mit 15-prozentiger Kalilauge gab dieses dann das bei $113\text{--}114^{\circ}$ schmelzende Phenylselenoxyd, aus dem schließlich durch Behandlung mit Salzsäure das Chlorid entstand, das einen Schmelzpunkt von 180° besitzt.

Selenylchlorid und Benzylmagnesiumchlorid.

Zu einer gut gekühlten, ätherischen Lösung von Benzylmagnesiumchlorid, hergestellt aus 2.4 g Magnesiumspänen (1 Atom) und 12.6 g Benzylchlorid gibt man tropfenweise eine Lösung von 8.3 g Selenylchlorid ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 30 ccm Äther. Nach der Zersetzung der Reaktionsprodukte mit kalter, verdünnter Schwefelsäure wird ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen verdunstet. Es scheidet sich ein Körper ab, der, nochmals aus Äther umkrystallisiert, in weißen Nadeln herauskommt, die bei 128° schmelzen. Wie die Analyse zeigt, ist das Produkt identisch mit dem Diphenyl-selendichlorid.

0.1645 g Sbst.: 0.3041 g CO_2 , 0.0662 g H_2O . — 0.1843 g Sbst.: 0.1602 g AgCl.

$\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$. Ber. C 50.58, H 4.22, Cl 21.35.

Gef. » 50.42, » 4.50, » 21.50.

Selentetrachlorid und Benzylmagnesiumchlorid.

Da das Selentetrachlorid ziemlich leicht zersetzlich ist, so wurde ein Kolben von 200 ccm Inhalt mit 4 g Selen, der $\frac{1}{2}$ Molekül Tetrachlorid entsprechenden Menge, beschickt und Chlor eingeleitet. Das Selen ging zuerst in das Chlorür und dann in das Tetrachlorid über, das sich als feste, weiße Kruste an den Kolbenwänden absetzt. Nun wurde aus 2.4 g Magnesium (1 Atom) und 12.65 g Benzylchlorid (1 Mol.) in trockenem Äther die Benzylmagnesiumchlorid-Lösung hergestellt. Diese Lösung ließ man jetzt in den Kolben einfließen, der das Selentetrachlorid enthielt und der zu diesem Zweck mit Tropftrichter

und Rückflußkühler versehen worden war. Dann zerdrückte man vorsichtig die an den Kolbenwänden festhaftenden Krusten des Selen-tetrachlorids und rührte gut um. Der Äther geriet dabei trotz starker Kühlung ins Sieden. Nachdem alles Selentetrachlorid in Reaktion gebracht war, wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Aus dem verdunstenden Äther schied sich das Dibenzyl-selendichlorid ab. Aus Äther noch mehrmals umkrystallisiert hatte es den konstanten Schmelzpunkt von 128°. Mit einem Vergleichspräparat gemischt schmolz es bei der gleichen Temperatur.

Marburg, Chemisches Institut.

28. H. Simonis und P. Remmert: Über α -Benzhydryl-benzhydrole.

(Eingegangen am 28. Januar 1915.)

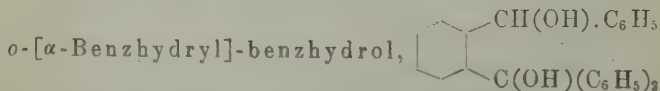
Mit α -Benzhydryl-benzhydrol bezeichnen wir die Verbindung der Formel: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ im Sinne der Auffassung, $\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

daß in die eine Phenylgruppe des Benzhydrols das Radikal



das mit α -Benzhydryl bezeichnet werden kann, eintritt. Die zweite Benzhydrylgruppe kann sich in der *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung des in Anspruch genommenen Benzolkernes des Benzhydrols (je nach dem Ausgangsmaterial) befinden.

Im Anschlusse an unsere Studien über fettaromatische Glykole¹⁾ haben wir das Verhalten der Phthalaldehydsäuren auch gegenüber Phenylmagnesiumbromid untersucht, und es gelang uns, durch Verstärkung der Einwirkung alle drei Benzhydryl-benzhydrole herzustellen. Als Lösungsmittel verwendeten wir wiederum Anisol, das uns das Operieren bei höheren Temperaturen ermöglichte²⁾.



5 g *o*-Phthalaldehydsäure wurden in Anisol gelöst und eine Lösung von 8 g Magnesium in 52 g Phenylbromid nebst dem zugehöri-

¹⁾ Simonis und Remmert, B. 47, 2307 [1914].

²⁾ Simonis und Remmert, B. 47, 269 [1914].

gen Äther hinzugefügt. Dann wurde im Ölbade mehrere Stunden auf 160° am Rückflußkühler erhitzt, nachdem vorher der Äther größtenteils weggekocht war. Schließlich wurde das erkaltete Reaktionsgemisch mit Eis und Schwefelsäure zersetzt. Zur Entfernung des Anisols und Diphenyls wurde das Produkt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es hinterblieb ein Öl, das nach einigem Stehen erstarrte.

Bei Wiederholungen des Versuches erstarrte die Masse schon im Destillationskolben zu prächtigen, oberflächlich gelben Krystallaggregaten. Aus Benzol zweimal umkrystallisiert und mit Ligroin ausgekocht, schmolz die jetzt weiße, prächtig krystallisierte Substanz bei 156.5°. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

0.2184 g Subst.: 0.6791 g CO₂, 0.1163 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₂. Ber. C 85.25, H 6.01.

Gef. » 84.80, » 5.97.

Die analysierte Verbindung war das *o*-Benzhydryl-benzhydrol, eine Verbindung, die schon von Guyot und Catel¹⁾ auf anderem Wege, nämlich durch reduktive Aufspaltung des Triphenylphthalans:



erhalten wurde. Die von den Verfassern angegebenen Eigenschaften stimmen mit unsern Beobachtungen überein, bis auf den Schmelzpunkt, der zu 150° angegeben ist, aber nach mehrfacher Reinigung bis 156.5° steigt.

Die Identität der Verbindungen wurde vor allem auch durch Entziehung eines Moleküls Wasser unter Ringschluß bewiesen; es entsteht eine sehr charakteristische Verbindung, das Triphenyl-

phthalan²⁾, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$, vom Schmp. 120°.

Beim Acetylieren nach der Methode Liebermanns wird nur die sekundäre Carbinolgruppe in Anspruch genommen. Das

o-[*o*-Benzhydryl]-acetyl-benzhydrol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3)\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$,

bildet weiße Kryställchen (aus Äther-Petroläther) vom Schmp. 130°.

0.1778 g Subst.: 0.5398 g CO₂, 0.1016 g H₂O.

C₂₈H₂₄O₃. Ber. C 82.35, H 5.88.

Gef. » 82.80, » 6.39.

Die Diacetylverbindung würde 80.0% C und 5.7% H verlangen.

¹⁾ Bl. [3], 35, 1124 [1906]. ²⁾ Ebenda.

Auch beim Behandeln mit Bromwasserstoff in der Kälte wird nur die sekundärständige Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt:

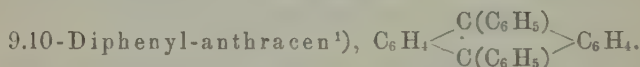


Löst man das Benzhydryl-benzhydrol in möglichst wenig Eisessig und setzt unter guter Kühlung überschüssige konzentrierte Eisessig-Bromwasserstofflösung hinzu, so scheidet sich obiges Bromprodukt als weiße Krystallmasse aus. Die aus Benzin umkrystallisierte Substanz zeigt den Schmp. 184° unter Zersetzung.

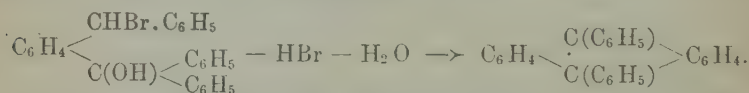
0.1688 g Sbst.: 0.0721 g AgBr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{OBr}$. Ber. Br 18.65. Gef. Br 18.18.

Die Kühlung ist deshalb erforderlich, weil beim Erwärmen die Halogenwasserstoffsäure in anderer Richtung wirkt, nämlich Wasser abspaltend. Man erhält dann ein bromärmeres Substanzgemisch bezw. in der Siedehitze sogar eine bromfreie Substanz, die farblose Nadeln vom Schmp. 246° bildet. Es ist dies das



Dieses Anthracenderivat konnten wir auch aus dem *o*-Brom-benzyl-triphenylcarbinol durch Entziehung eines Moleküls Bromwasserstoff und Wasser in Benzinlösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure in Form glänzender Prismen erhalten:



0.1576 g Sbst.: 0.5467 g CO_2 , 0.0771 g H_2O .

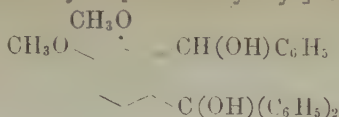
$\text{C}_{26}\text{H}_{18}$. Ber. C 94.55, H 5.45.

Gef. » 94.61, » 5.49.

Bei der Oxydation der Anthracen-Verbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung in der Siedehitze entstand nicht, wie erwartet, das Anthrachinon (Schmp. 273°), sondern das *o*-Dibenzoyl-benzol²⁾, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO.C}_6\text{H}_5 (1) \\ \text{CO.C}_6\text{H}_5 (2) \end{array}$, vom Schmp. 148° und der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$, wie durch eine Analyse erkannt wurde. Die Oxydation verlief demnach, unter Zerstörung des einen Anthracen-Benzolringes, in der Art wie Anthracen zu Phthalsäure oxydierbar ist.

¹⁾ Haller und Guyot, C. r. 138, 1252 [1904]. — Guyot und Catel, C. r. 140, 1461 [1905].

²⁾ B. 9, 32 [1876]. — C. 1905 (II), 138; 1906 (II), 1495; 1907 (I), 479; 1908 (II), 1739.

5.6-Dimethoxy-2-[α -benzhydryl]-benzhydrol,

120 g ätherischer Phenylmagnesiumbromid-Lösung wurde mit einer Lösung von 10 g Opiansäure in siedendem Anisol versetzt und zwei Stunden unter Rückfluß im Ölbad auf 160° erhitzt. Dann wurde die Hauptmenge des Anisols aus dem Kühler abgesaugt¹⁾, der Rückstand mit wäßriger Salzsäure zersetzt und das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde zunächst mit Soda, dann mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt und schließlich der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Das im Kolben als braune, glasige Masse hinterbliebene Rohprodukt betrug 18 g, was einer Ausbeute von 90 % der Theorie entspricht. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin stellt die Verbindung schwach gelbe, sandige Krystallkörnchen vom Schmp. 215° dar.

0.2045 g Stbst.: 0.5883 g CO₂, 0.1163 g H₂O.

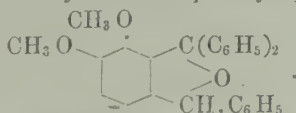
C₂₈H₂₆O₄. Ber. C 78.87, H 6.10.

Gef. » 78.46, » 6.36.

Die Substanz gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Braunfärbung. Sie ist in Benzol löslich, in Alkohol und Äther schwer löslich, in Ligroin unlöslich.

Auch bei dieser Verbindung konnten wir mittels wasserentziehender Mittel nach zwei Richtungen hin Ringschluß erzielen — zu einem Phthalan- und einem Anthracen-Derivat.

6.7-Dimethoxy-1.1.3-triphenyl-phthalan,



Einige Gramm Dimethoxy-benzhydryl-benzhydrol wurden in Eisessig gelöst und zu der Lösung konzentrierte Salzsäure tropfenweise zugegeben. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde noch einige Zeit stehen gelassen, da sich aber nichts ausschied, so wurde die Substanz mit Wasser ausgefällt. Schmp. 119° (aus Alkohol).

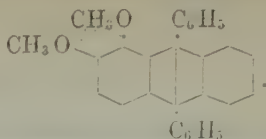
0.1889 g Stbst.: 0.5685 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

C₂₃H₂₄O₃. Ber. C 82.35, H 5.88.

Gef. » 82.08, » 6.05.

¹⁾ Durch Einhängen eines Saugrohres in den Kühler während des Siedens.

1.2-Dimethoxy-9.10-diphenyl-anthracen,



1 g Dimethoxy-benzhydryl-benzhydrol wurde in 300 ccm Chloroform gelöst. In diese Lösung wurde unter kräftigem Schütteln tropfenweise Schwefelsäure zugegeben, im ganzen mehrere Kubikzentimeter. Die große Menge des Lösungsmittels wurde deshalb angewandt, um die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure abzuschwächen, d. h. um möglichst Sulfurierung und Verharzung zu verhindern. Die Flüssigkeit färbte sich schwach grünlich unter starker Fluorescenzerscheinung. Das Gemisch wurde nun in Wasser von 0° eingetragen und hierauf ausgeäthert. Nach dem Waschen mit Soda und Wasser hinterblieb beim Verdampfen des Äthers ein rötlicher Rückstand. Dieser wurde aus Methylalkohol in Form farbloser, glänzender Blättchen vom Schmp. 167° umkrystallisiert.

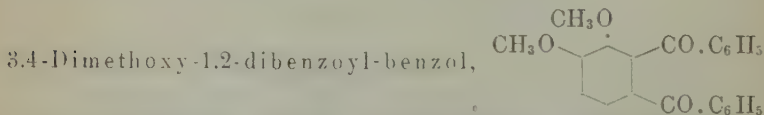
0.1958 g Sbst.: 0.6161 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₂ Ber. C 86.15, H 5.64.

Gef. » 85.81, » 5.98.

Die Substanz ist in Benzol löslich, in Alkohol schwerer: sie gibt mit konzentrierter Schwefelsäure Gelbfärbung. Die in der Literatur schon verzeichneten Dimethoxy-diphenyl-anthracene vom Schmp. 279° und 280° sind mit obiger gleichlautenden Verbindung nicht identisch.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entstand nicht, wie erwartet, der Alizarin-dimethyläther, sondern unter Abspaltung eines Ringes im Anthracenkern resultierte das



Aus dem einige Zeit im Sieden gehaltenen Oxydationsgemisch fiel nach dem Erkalten auf Wasserzusatz eine orangefarbene Substanz aus, die sich aus Benzol-Ligroin umkrystallisieren ließ und dann bei 106° schmolz.

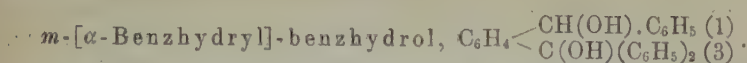
0.1817 g Sbst.: 0.5086 g CO₂, 0.0889 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₄ Ber. C 76.30, H 5.20.

Gef. » 76.34, » 5.49.

Die schwach gelben Krystallkörner sind in Benzol, Aceton, Alkohol und Äther löslich, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin unlöslich.

Beim Übergießen mit Schwefelsäure färbt sich die Substanz blau-schwarz.



Aus 5 g Isophthalaldehydsäure und 60 g Phenylmagnesiumbromid wurden 12 g des obigen Glykols in der eingangs beschriebenen Weise erhalten. Die Substanz krystallisiert aus Benzol in farblosen Warzen vom Schmp. 144° und zeigt gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie das *o*-Benzhydryl-benzhydrol.

0.2206 g Sbst.: 0.6878 g CO₂, 0.1210 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₂. Ber. C 85.24, H 6.01.

Gef. » 85.03, » 6.16.

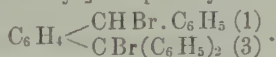
Die Verbindung weist gegenüber dem beschriebenen *o*-Isomeren insofern einen Unterschied auf, als, beim Behandeln mit Bromwasserstoff beide Hydroxyle durch Brom ersetzt werden und auch beide sich acetylieren lassen. Das Diacetylprodukt bildet weiße Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 106°.

0.1833 g Sbst.: 0.5365 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₃₀H₂₆O₄. Ber. C 80.00, H 5.77.

Gef. » 79.83, » 5.97.

Die Monoacetylverbindung verlangt C 82.4 und H 5.8 %.



5 g des *m*-Benzhydryl-benzhydrols wurden in einer dunklen Stöpselflasche mit einem Überschuß von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und dann unter zeitweiligem Schütteln drei Tage im Eisschrank stehen gelassen. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde dann auf einem Platinkonus abgesaugt und auf Ton gestrichen — schließlich aus Benzin umkrystallisiert.

0.1517 g Sbst.: 0.1150 g AgBr.

C₂₆H₂₀Br₂. Ber. Br 32.26. Gef. Br 32.25.



Bei der Terephthalaldehydsäure waren die Versuche zur Darstellung des aromatischen sekundär-tertiären Glykols mit Hilfe von Phenylmagnesiumbromid von großen Schwierigkeiten begleitet. Es bilden sich in diesem Falle gewisse kohlenstoffreichere Nebenprodukte,

welche die Isolierung des Glykols sehr erschwerten. Der Ansatz wurde mehrfach wiederholt und verlief trotz gleicher Bedingungen doch des öfteren verschieden.

Die Lösungen von 5 g Terephthalaldehydsäure in Anisol und 60 g Phenylmagnesiumbromid in Äther wurden vereinigt, im Ölbad auf 160° erhitzt und wie beim *o*-Isomeren angegeben aufgearbeitet.

Das bei der Wasserdampfdestillation hinterbliebene dunkelrote Rohprodukt bildete eine amorphe Masse, die Tendenz zu verharzen zeigte.

Sie konnte zunächst in Benzol gelöst und in einen großen Überschuß von Petroläther unter Umrühren eingetränfelt in ein gelbes, flockiges Pulver verwandelt werden. Beim Extrahieren des letzteren mit Alkohol erwies sich ein Teil als unlöslich (Schmp. 220°). Aus der Lösung schied sich beim Erkalten und Stehenlassen zunächst ein gelber Körper vom Schmp. 132° ab, dann als zweiter Anschuß ein brauner vom Schmp. 166°. Diese waren den Analysen zufolge nicht das gesuchte Glykol. Letzteres befand sich vielmehr noch in der Mutterlauge und konnte daraus erst durch Einengen (fast z. Tr.) erhalten werden. Aus Benzol-Ligroin, verdünntem Alkohol oder Eisessig scheidet sich die Substanz nur amorph ab. Schmp. 210° (nach vorhergehender Sinterung).

0.2090 g Subst.: 0.6528 g CO₂, 0.1145 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₂. Ber. C 85.24, H 6.01.

Gef. » 85.18, » 6.11.

Die erwähnten stark gefärbten Nebenprodukte vom Schmp. 132° und 166° ließen sich aus Alkohol gut umkrystallisieren; eine völlige Trennung der beiden war allerdings hierbei, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, nicht zu erzielen.

Bei der Analyse ergaben die gelben Krystalle vom Schmp. 132° einen Gehalt von 90.7 % C und 6.00 % H, die braunen vom Schmp. 166° einen solchen von 91.8 % C und 6.0 % H. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir, als wir das amorphe Glykol (*p*-Benzhydryl-benzhydrol) der Vakuumdestillation unterwarfen: das feste, gelbe Destillat ergab bei der Analyse 90.6 % C und 6.3 % H. Es handelt sich also um sauerstoffarme Produkte, die durch Wasserabspaltung aus dem *p*-Glykol zustande kommen. Die starke Färbung spricht für die chinonide Form:



Eine solche Verbindung C₂₆H₂₀O verlangt 89.7 % C und 5.8 % H, das Anhydrid aus zwei Molekülen C₅₂H₃₈O 92.0 % C und 5.6 % H¹⁾.

¹⁾ Die Versuche mußten Ende des Sommersemesters 1914 abgebrochen werden und sollen nach Rückkehr des Hrn. Dr. Dr.-Ing. Remmert vom Kriegsschauplatz noch vertieft werden. Simonis.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff wurden im *p*-Benzhydrylbenzhydrol wie bei der *meta*-Verbindung beide Hydroxylgruppen durch Brom ersetzt.

p-[α -Brom-benzyl]-triphenyl-brom-methan,



Man läßt das Glykol mehrere Tage vor Licht geschützt mit Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung unter zeitweisem Schütteln stehen, saugt das ausgeschiedene Bromid auf einem Platinkegel ab und kristallisiert aus Petroläther um. Schmp. 142°. Die kleinen farblosen Nadeln sind in Äther, Aceton und Alkohol löslich, in Eisessig schwer löslich.

0.1591 g Subst.: 0.1214 g AgBr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Br}_2$. Ber. Br 32.25, Gef. Br 32.47.

Unser Interesse an dieser Verbindung konzentrierte sich hauptsächlich darauf, entsprechend dem Befunde von Thiele¹⁾ bei dem Tetraphenyl-dibrom-*p*-xylol, die beiden Bromatome zu eliminieren und so den chinoiden Kohlenwasserstoff $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$



herzustellen. Diesbezügliche Versuche sind im Gange, aber noch nicht abgeschlossen.

Berlin, Organ. Labor. der Königl. Techn. Hochschule.

29. O. Hauser und A. Levite:

Über das Verhalten von Phenolen, Naphtholen und deren Carbonsäuren gegen vierwertiges Titan.

[II. Mitteilung²⁾.]

(Eingegangen am 30. Januar 1915.)

Titan-Phenol- und -Naphthol-carbonsäuren (Schluß).

Um die Richtigkeit der von uns aufgestellten Konstitution der Oxydititan-hexasalicylsäure³⁾ endgültig beweisen zu können, bedurfte es noch einer Molekulargewichtsbestimmung. Dabei stießen wir auf Schwierig-

¹⁾ B. 37, 1463 [1904]; vergl. auch B. 46, 660 [1913].

²⁾ B. 45, 2480 [1912].

³⁾ Auch kurzweg Dititan-salicylsäure von uns genannt.

keiten, da sich für die von uns dargestellten Alkalisalze kein geeignetes Lösungsmittel finden ließ. Wasser und Alkohol kamen als ionenbildende Medien nicht in Betracht. Wir versuchten deshalb, Salze der Dtitan-salicylsäure mit organischen Basen darzustellen, da sich solche Salze häufig im Überschuß der Base lösen. Wir konnten ein ausgezeichnet krySTALLISIERENDES Pyridinsalz erhalten, welches im überschüssigen Pyridin und außerdem in Nitrobenzol genügend löslich war.

Die kryoskopischen Bestimmungen mit Nitrobenzol schlugen sämtlich fehl, da die Löslichkeit des Pyridinsalzes darin bei niedriger Temperatur nicht ausreichend war. Auch mit den ebullioskopischen Bestimmungen in Nitrobenzol hatten wir wenig Erfolg, da bei dem hohen Siedepunkte dieses Lösungsmittels das Pyridin aus dem Salze ausgetrieben wurde und Zersetzung eintrat. Dagegen führten die ebullioskopischen Bestimmungen in Pyridin zu dem gewünschten Resultat. Es wurde zu diesem Zwecke reinstes Pyridin (»Kahlbaum«) verwendet, nachdem es vorher noch einmal destilliert worden war. Die Bestimmungen wurden im Beckmannschen Apparat mit direkter Heizung ausgeführt und ergaben die Werte:

1284, bzw. 1250.6

für $1301 \text{ O}:\text{Ti}_2(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{COOH})_6\text{Py}_4$;

diese Zusammensetzung stimmt vollkommen auch mit den Analysenergebnissen überein. Es wäre somit der endgültige Beweis dafür erbracht, daß das von uns isolierte Pyridinsalz, ebenso wie die Alkalisalze, von der Oxy-dtitan-hexasalicylsäure abgeleitet werden muß, und daß es ferner mit dem von Rosenheim und Schnabel¹⁾ beschriebenen Pyridin-titansalicylat nicht identisch ist. Diese Forscher erhielten nämlich durch Einwirkung von Pyridin auf die Verbindung $\text{ClTi}(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{COOH})_3\text{HCl}$ ein Salz von der Zusammensetzung



Der genetische Zusammenhang zwischen dieser Pyridinverbindung und der Ausgangssubstanz ist nicht recht erklärbar; vor allem ist neben der Abspaltung von 1 Mol. Salicylsäure der Eintritt von einem Atom Sauerstoff unverständlich, da die Autoren in absolut-alkoholischer Lösung, also unter Ausschluß von Wasser, arbeiteten. Rosenheim und Schnabel leiten ihr Pyridinsalz von dem bereits erwähnten²⁾, von Levy erhaltenen Titansalicylat ab; dabei ist den Verfassern insofern ein Irrtum unterlaufen, als sie die Zusammensetzung

¹⁾ B. 38, 2777 [1905]; vergl. auch vorige Mitteilung.

²⁾ A. ch. [6] 25, 433.

$O:Ti(O.C_6H_4.COOH)_2$ angeben, während Levy $TiO_2(C_6H_4.CO.O)_2$ angibt, also vermutlich ein inneres Komplexsalz von der Konstitution



annimmt.

Die Rosenheimische Pyridinverbindung läßt sich also nicht wohl auf das Levysche Titansalicylat zurückführen. Auf die nahe Beziehung unserer Titansalicylsäure zur Rosenheimischen Halogen-titansalicylsäure haben wir bereits in unserer ersten Mitteilung hingewiesen. Wir zeigten außerdem, daß es sich um einen allgemeinen Verbindungstyp handelt, welcher außer der Salicylsäure auch ihre Homologen umfaßt. Inzwischen gelang es uns, eine neue Verbindung zu isolieren, welche an Stelle der Phenol-carbonsäure eine Naphthol-carbonsäure enthält, und zwar die der Salicylsäure analog gebaute, β -Oxy-naphthoesäure (Schmp. 216°); die neue Verbindung ist gleichfalls ein Pyridinsalz und hat die Zusammensetzung $O:Ti_2(O.C_{10}H_6.COOH)_6Py_4$; auch in Bezug auf seine Eigenschaften ist dieses Salz ein vollkommenes Analogon des entsprechenden Salicylats. Es ist dies ein weiterer Beweis für die Allgemeinheit dieses Verbindungstypus, welcher sich demnach auch auf die kondensierten Ringsysteme erstreckt.

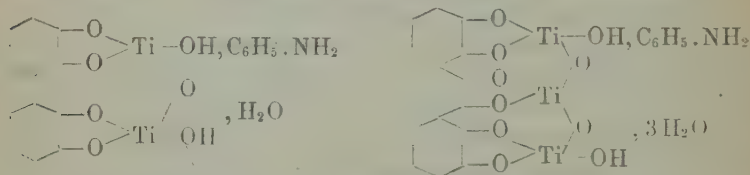
Phenol-titansäuren.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung haben ergeben, daß Titan auch mit Phenolen, die keine Carboxylgruppe enthalten, die also keine ausgesprochenen Säuren sind, komplexe Anionen von großer Beständigkeit zu bilden vermag; sie sind die Träger ihrer roten Färbung. In der Literatur¹⁾ finden sich mehrere Angaben über rote Verbindungen von einwertigen Phenolen mit Titansäure. In allen diesen Fällen handelt es sich um recht unbeständige Substanzen, die sich bei den geringsten Spuren von Feuchtigkeit zersetzen. Die Analyseergebnisse sind infolgedessen sehr ungenau und oft bei verschiedenen Forschern trotz gleicher Arbeitsweise wenig übereinstimmend. Die Resultate lassen sich jedoch dahin zusammenfassen, daß in allen Fällen esterartige Verbindungen der vollhydratischen Titansäure mit Phenolen vorliegen, denen höchstwahrscheinlich der Typus $(C_6H_5O)_4Ti$ zugrunde liegt.

Im Gegensatz zu den unbeständigen Verbindungen von einwertigen Phenolen bezw. Naphtholen mit Titansäure, welche in wäßrigen Lösungen nur bei sehr starken Konzentrationen und bei Gegenwart

¹⁾ Demarcay, C. r. **80**, 51 [1875]; Schumann, B. **21**, 1079 [1888]; Levy, l. c.

von wasserbindenden Mitteln, wie starker Salz- oder Schwefelsäure, existenzfähig zu sein scheinen, haben wir sehr beständige Verbindungen von Titansäure mit gewissen mehrwertigen Phenolen nachgewiesen, namentlich mit solchen, welche mindestens zwei benachbarte Oxygruppen enthalten ¹⁾. Die große Beständigkeit des Komplexes geht daraus hervor, daß durch Zusatz von Ammoniak keine Titansäure aus den wäßrigen Lösungen abgeschieden werden kann; auch bleibt hierbei die charakteristische Färbung unverändert — beides im Gegensatz zu den immerhin beständigen Ditan-salicylaten. Neben der großen Beständigkeit ist noch ihre relativ große Acidität auffallend, welche ausreicht, um schwache organische Basen, wie Pyridin und besonders Anilin, in verdünnter, wäßriger Lösung zu binden. Diese Erscheinung läßt sich mit Hilfe der Abegg-Bodländerschen Theorie der Komplexbildung erklären. Diese Forscher haben gefunden, daß vorzugsweise solche Molekulargruppen zur Bildung von komplexen Anionen befähigt sein können, welche an und für sich wenig Ionisierungstendenz haben, also schwache Säuren bilden. Ferner soll die Beständigkeit und Acidität solcher komplexen Säuren in umgekehrtem Verhältnis zu dem Ionisationsgrad ihrer Komponenten stehen. Als besonders charakteristische Vertreter des neuen Verbindungstyps mögen die Verbindungen der Titansäure mit Brenzcatechin und Pyrogallol dienen. Wir haben deren Anilinsalze isoliert; die Analysen führten zu den Strukturformeln:



Wie in den komplexen Titan-Phenol- bzw. -Naphthol-carbonsäuren tritt das Titan auch in diesen Verbindungen als 6-wertige Oxy-dititangruppe auf; dagegen unterscheiden sie sich von den Titan-phenolcarbonsäuren wesentlich dadurch, daß bei ihnen die salzbildenden Hydroxylgruppen direkt an Titan gebunden sind. Dementsprechend sind diese Verbindungen im Gegensatz zu den Titan-phenolcarbonsäuren als Phenol-titansäuren aufzufassen. Vergleicht man nun die beiden Verbindungstypen vom Standpunkte der Abegg-Bodländerschen Theorie miteinander, so findet man in bester Übereinstimmung mit dieser, daß die Titan-phenolcarbonsäuren, die als eine der Komponenten eine relativ starke Säure enthalten, in Bezug auf Be-

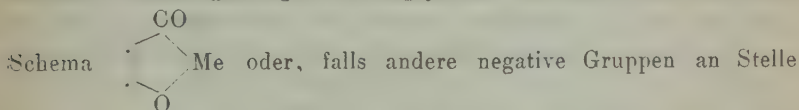
¹⁾ Vergl. vorige Mitteilung.

ständigkeit und Acidität den Phenol-titansäuren, die aus zwei sehr schwachen Säuren zusammengesetzt sind, ganz erheblich nachstehen.

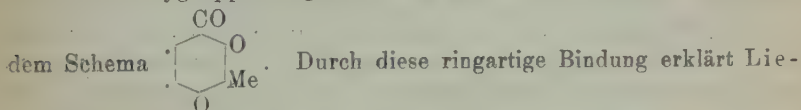
Phenol-titansäuren als Farblacke.

Die Eigenschaft der Titansäure, mit gewissen Verbindungen lebhafte Färbungen zu erzeugen, lenkte auf sie die Aufmerksamkeit einiger Forscher, welche die Titansäure in die Beizfärberei einzuführen versuchten. Sämtliche Untersuchungen dieser Art verfolgten rein technische Ziele, ohne irgend welche theoretische Erklärung des Färbvorgangs geliefert zu haben. Unsere Vorversuche¹⁾ haben bereits ergeben, daß für das Zustandekommen einer beständigen und intensiven Färbung die Anwesenheit von mindestens zwei Hydroxylgruppen in *ortho*-Stellung erforderlich ist.

Bei näherer Betrachtung wird nun ohne weiteres die Zugehörigkeit der Phenol-titanate, bezw. der freien Säuren, welche die eigentlichen Farbträger sind, zur Klasse der sogenannten Farblacke klar; insbesondere decken sich die Eigenschaften der Phenol-titansäuren vollkommen mit der Liebermannschen Definition der Beizenfarbstoffe und Farblacke. Die bekannte Regel von Liebermann und Kostanecki²⁾ hat in neuerer Zeit eine bedeutende Erweiterung³⁾ erfahren, indem Liebermann sie allgemein auf die *ortho*-dihydroxylierten Verbindungen bezog. Diese neuen Anschauungen⁴⁾ Liebermanns lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: »Die *ortho*-Hydroxyl-Verbindungen sind sehr kräftige und gegen alle (metallischen) Beizen äußerst wirksame Beizenfarbstoffe und können als die eigentlichen Beizenfarbstoffe gelten. Andere Hydroxyl-Stellungen geben nur sehr schwache Farbstoffe«. Die in der Beizfärberei entstehenden Farblacke faßt Liebermann als eigentümlich konstituierte Salze auf, welche 5- oder 6-gliedrige Atomringsysteme enthalten, etwa nach dem



der einen Oxygruppe fungieren (was seltener vorkommt), auch nach



bermann die oft auffallende Beständigkeit der Farblacke, sowie das Wegbleiben der charakteristischen Ionenreaktionen des betreffenden

¹⁾ Vergl. vorige Mitteilung.

²⁾ B. 18, 2145 [1885].

³⁾ B. 20, 3146 [1887]; 22, 1348 [1889].

⁴⁾ B. 35, 1490 [1902].

Metalls. Die nahe Beziehung unserer Phenol-titansäuren zu den Farblacken (im Sinne Liebermanns) ist ohne weiteres festzustellen: vor allem zeigen sie deutlich den Einfluß der *ortho*-ständigen Hydroxyle auf die Beständigkeit des Komplexes; die ringartige Struktur entspricht vollständig dem Liebermannschen Schema; endlich fehlen auch die charakteristischen Reaktionen des Titanions. Dagegen finden wir bei den Verbindungen vom Typus der Oxy-dititan-hexasalicylsäure alle diese Eigenschaften nicht wieder: die Beständigkeit der Verbindungen ist infolge ihrer nicht ringartigen Struktur relativ gering; auch die Ionenreaktionen des Titans werden nicht verhindert.

In der neuesten Zeit wurde von R. F. Weinland und K. Binder¹⁾ eine Reihe von Untersuchungen über komplexe Eisen-Phenol-Verbindungen veröffentlicht. Gelegentlich dieser Untersuchungen prüften die Verfasser das Verhalten von 3-wertigem Eisen gegen verschiedene Phenole; sie konstatierten, daß von den bekannteren Phenolen bezw. deren Carbonsäuren neben Brenzcatechin, mit dem sich die Verfasser besonders eingehend beschäftigten, auch Pyrogallol, Gallussäure und Protocatechusäure mit Eisen in alkalischer Lösung tiefrot gefärbte Komplexe bilden. »Andere Eisen-Phenol-Färbungen, wie diejenigen des Phenols und Resorcins sind gegen Alkali unbeständig, es wird Ferrihydroxyd gefällt«. Durch diese losen Beobachtungen haben Weinland und Binder neue Beweise für die Richtigkeit der Anschauung, daß die *ortho*-dihydroxylierten Verbindungen zur Bildung von komplexen, lackartigen Verbindungen mit Metallen besonders befähigt sind, erbracht. Die Autoren konnten auch ein ganz analoges Verhalten von Aluminium-, Cupri-, Nickel-, Kobalt- und Mangano-salzen gegen Brenzcatechin in alkalischer Lösung feststellen. Weinland und Binder konnten auch in reiner Form Salze der Brenzcatechin-ferrisäure isolieren, der sie die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{H}_3$ zuschreiben. Obwohl die salzbildenden Wasserstoff-Atome mittels Nebenvalenzen an den Komplex gebunden zu sein scheinen, so ist jedoch beim Eisen ringartige Bindung anzunehmen. Auch die Eigenschaften der Brenzcatechin-ferrate lassen annehmen, daß das Eisen in dem Komplex ähnlich dem Titan in den Phenol-titansäuren gebunden ist. Die Brenzcatechin-ferrisäuren und ihre Salze konnten nämlich sämtlich aus wäßrigen Lösungen dargestellt werden; sie sind also gegen Wasser beständig. Dagegen konnte eine von den Verfassern dargestellte Eisen-Guajacol-Verbindung nur aus absolut-alkoholischer oder -ätherischer Lösung erhalten werden; diese Verbindung ist sowohl gegen Wasser, wie auch gegen Alkali unbeständig. Auch

¹⁾ B. 45, 148, 1113, 2498 [1912].

hier tritt die Bedeutung der *ortho*-ständigen Hydroxylgruppen für die Bildung von beständigen Metall-Phenol-Verbindungen klar zutage. Somit finden unsere Ansichten über das Zustandekommen von inneren Komplexsalzen der Phenole in den Beobachtungen von Weinland und Binder eine Bestätigung.

Darstellung von Salzen der Oxy-dititan-hexasalicyl- bezw. β -Oxy-naphthoesäure.

In der vorigen Mitteilung beschrieben wir die Alkalisalze der Oxy-dititan-hexasalicylsäure, sowie diejenigen der entsprechenden o-Kresotinsäure. Es treten hinzu:

Die Pyridinsalze der Oxy-dititan-hexasalicylsäure und der Oxy-dititan-hexa- β -oxy-naphthoesäure (Schmp. 216°).

Man löst eine bekannte Menge der betreffenden Oxysäure (3½ Mol.) in überschüssigem Pyridin und fällt die filtrierte Lösung direkt mit einer ebenfalls bekannten Menge Titansäurelösung (1 Mol.). Den Überschuß von Pyridin berechnet man so, daß er zum Binden der in der Titansäurelösung enthaltenen Mineralsäure ausreicht. Ein allzugroßer Überschuß der Base ist zu vermeiden, da er auf das entstandene Salz wieder lösend wirkt (event. abstumpfen mit Essigsäure). Das Salicylat fällt als hellgelber, das β -Oxy-naphthoat als etwas dunklerer, dicker Niederschlag aus. Man läßt die Fällungen über Nacht absetzen, wobei sie dichter und gröber werden. Sie zeigen mikrokrySTALLINISCHE Beschaffenheit, enthalten jedoch reichlich größere, gut ausgebildete Prismen. Nach dem Absaugen wäscht man erst mit verdünnter Lösung von etwas Oxysäure in Pyridin, zuletzt mit Alkohol und Äther; schließlich werden die Salze über Chlorcalcium getrocknet. Die Darstellung nach der in der vorigen Mitteilung angewandten Methode liefert schönere Krystallisation, jedoch geringere Ausbeute. Die Analyse ergab für das Salicylat,



Ber. Ti 7.7, N 4.5¹⁾,

Gef. » 7.6, » 4.6;

für das β -Oxy-naphthoat, $\text{OTi}_2(\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{COOH})_6, 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:$

Ber. Ti 6.2, N 3.6,

Gef. » 6.3, » 3.5.

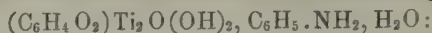
Darstellung der Phenol-titanate.:

Anilinsalze der Brenzcatechin- und Pyrogallol-titansäure.

2 Mol. Titansäure, in verdünnter Salzsäure gelöst, werden mit 3½ Mol. Brenzcatechin bezw. 2 Mol. Pyrogallol (theoretisch 2:2 und

¹⁾ Werte für C und H sind in der vorigen Mitteilung angegeben worden.

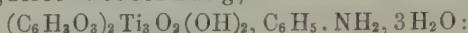
3 : 2 Mol. versetzt, zum Sieden erhitzt und mit überschüssiger Lösung von Anilin in verdünnter Essigsäure gefällt. Es wird heiß abgesaugt, erst mit heißer, verdünnter Anilinacetatlösung, später mit Alkohol-Äther und Äther gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Analyse ergab für die Brenzcatechin-Verbindung,



Ber. C 45.6, H 4.0, N 2.9, Ti 20.3,

Gef. » 45.6, » 4.2, » 2.9, » 20.3;

für die Pyrogallol-Verbindung,



Ber. C 35.8, H 3.6, N 2.3, Ti 23.9.

Gef. » 36.1, » 3.7, » 2.4, » 23.9.

Die Salze lösen sich in Anilin und in heißem Alkohol, aus welchem man größere Krystalle erhalten kann. In Wasser sind beide Salze unlöslich.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin, Technologisches Institut der Universität.

30. C. Paal und Hans Büttner:

Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platin- gruppe. XI. Die Reduktion der Molybdänsäure.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie
der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Februar 1915.)

In der ersten Mitteilung über die katalytische Reduktion von Schwermetall-Oxyden¹⁾ berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Brünjes u. a. auch über das Verhalten wäßriger Lösungen von Ammonmolybdat gegen durch kolloidales Palladium aktivierten Wasserstoff. Wie die schon vor mehreren Jahren angestellten Versuche ergeben hatten, findet hierbei Reduktion zu Molybdäntetrahydroxyd statt:

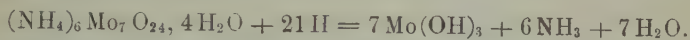


Wir haben nun die Versuche mit einem nach dem Verfahren von Paal und Amberger²⁾ dargestellten, besonders wirksamen, kolloidalen Palladiumpräparat wiederholt und konnten feststellen, daß der Reduktionsprozeß relativ rasch bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem

¹⁾ B. 47, 2202 [1914].

²⁾ B. 37, 124 [1904]; 38, 1398 [1905].

Druck nach obiger Gleichung zum Molybdäntetrahydroxyd führt. Läßt man dann die weitere Einwirkung des Wasserstoffs bei schwacher Wärme und geringem Überdruck sich vollziehen, so geht die Reduktion langsam weiter und führt nach einigen Tagen zum schwarzen, durch seine große Schwerlöslichkeit in Säuren gekennzeichneten Molybdäntrihydroxyd¹⁾:



Unsere erste, schon beschriebene Versuchsreihe (I. c.) hatte ergeben, daß die zur Überführung von 0.3 g Ammonmolybdat in das Tetrahydroxyd theoretisch erforderliche Menge von 37.77 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) nie ganz erreicht wurde, obwohl schließlich unter Anwendung von Wärme und Überdruck geschüttelt worden war. Diese früheren Versuche unterscheiden sich von den im folgenden angeführten nur dadurch, daß wir bei diesen in etwas stärkerer Verdünnung arbeiteten und ein frisch bereitetes, sehr wirksames Palladiumpräparat anwandten.

I. Versuch: 0.3 g Ammonmolybdat und 0.015 g kolloidales Palladium (= 0.0075 g Pd) wurden in Wasser gelöst und die auf 35 ccm verdünnte Mischung unter Vermeidung des Luftzutritts in die Wasserstoff enthaltende Schüttelente eingesaugt, die mit einer ebenfalls mit Wasserstoff gefüllten Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) verbunden war. Nachdem der Schüttelapparat in Gang gesetzt worden war, begann sofort die Absorption des Wasserstoffs, die in den ersten vier Stunden 36 ccm (unkorr.) betrug. Die Flüssigkeit, die zuerst die im durchfallenden Licht schwarzbraune Farbe des Palladiumhydrosols zeigte, nahm allmählich die dem Molybdäntetrahydroxyd-Hydrosol eigentümliche, dunkelrotbraune Färbung an. Das Hydrosol war nicht sehr beständig, schon nach ein paar Stunden begann es in Gestalt eines äußerst feinen Sediments auszuflocken.

Der Verlauf der Wasserstoffabsorption in den ersten vier Stunden ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25	35	45	55	75	135	175	245
Absorb. H in ccm:	6.3	19.8	25.5	27.3	28.6	30	30.4	31	32	34	35	36

Die verbrauchten 36 ccm Wasserstoff entsprachen 32 ccm (0°, 760 mm) = 16 ccm Sauerstoff = 0.0229 g, die den im Ammonmolybdat vorhandenen 0.2446 g MoO_3 entzogen worden waren. 0.2446 g MoO_3 enthalten 0.163 g Mo und 0.0816 g O. Nach Abzug des dem MoO_3 durch die Reduktion entzogenen Sauerstoffs ergibt sich für das wasserfreie Reduktionsprodukt ein

¹⁾ Literatur s. Handbuch d. anorgan. Chemie von Gmelin-Kraut-Friedheim, Bd. III, 1, S. 889–890.

Gehalt von 0.0587 g O. Daraus berechnet sich das atomistische Verhältnis 1 Mo:2.16 O.

Das Schütteln wurde unter den angegebenen Versuchsbedingungen weiter fortgesetzt, wobei die Wasserstoffabsorption ständig geringer wurde und nach 2 Tagen¹⁾ so gut wie vollständig aufhörte. Die verbrauchte Wasserstoffmenge entsprach nun fast genau der für die Reduktion zum $\text{Mo}(\text{OH})_4$ theoretisch erforderlichen.

Während bei dem in der früheren Mitteilung (l. c.) beschriebenen Versuch I mit 0.3 g Ammonmolybdat unter Anwendung von 0.01 g Pd in den ersten 35 Minuten nur 17 ccm H (unkorr.) verbraucht worden waren, wurde nun in der gleichen Zeit, bei derselben Molybdatmenge und nur 0.0075 g Pd eine Absorption von 30 ccm H erzielt.

Nachdem der Reduktionsprozeß bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck beendet war, setzten wir das Schütteln unter zeitweiliger Einwirkung von Wärme (50–60°) und schwachem Überdruck weiter fort, worauf die Wasserstoffabsorption wieder einsetzte. Sie verlief langsam und kam nach 3 Tagen zum Stillstande. Im ganzen wurden 60.3 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht, während die für die Reduktion zum $\text{Mo}(\text{OH})_3$ erforderliche Menge 56.65 ccm beträgt. Berechnet man aus dem Wasserstoffverbrauch in der oben angegebenen Art die Zusammensetzung des wasserfreien Reduktionsprodukts, so ergibt sich das Verhältnis 1 Mo:1.42 O.

Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß die Reduktion tatsächlich noch über das Mo_2O_3 bzw. dessen Hydrat hinausgeht. Der geringe, die theoretische Menge überschreitende Wasserstoffüberschuß (3.7 ccm) dürfte teils auf die Bildung von Palladiumwasserstoff, teils auf Verluste durch Wasserstoffdiffusion aus dem zur Verbindung der Schüttelente mit der Gasbürette dienenden Kautschukschlauch während der fünftägigen Versuchsdauer zurückzuführen sein.

Das Reduktionsprodukt hatte sich allmählich als schwarzes, äußerst feines Sediment abgeschieden, das auch das Palladiumhydrosol adsorbiert enthielt, denn die überstehende Flüssigkeit war schließlich hellgelb gefärbt. Das Molybdäntrihydroxyd erwies sich in kalter und warmer, verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure als sehr schwer löslich. Die geringe in Lösung gegangene Menge Molybdänisulfat bzw. -chlorid färbte das Lösungsmittel hellrot.

II. 0.3 g Ammonmolybdat und 0.02 g kolloidales Palladium (= 0.01 g Pd), in 40 ccm Wasser gelöst, wurden wie im ersten Versuch der Einwirkung gasförmigen Wasserstoffs unterworfen. Die Reduktion nahm den vorstehend beschriebenen Verlauf. Es wurden 58.3 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) anstatt der theoretisch berechneten 56.65 ccm verbraucht. Aus dem Wasserstoffverbrauch ergibt sich für das wasserfreie Reduktionsprodukt das Verhältnis 1 Mo:1.49 O.

¹⁾ Bei allen Versuchen blieb die Schüttelvorrichtung über Nacht in Ruhe.

III. Bei diesem Versuch wurden 0.9 g Ammonmolybdat und 0.06 g kolloidales Palladium (= 0.03 g Pd), in 90 ccm Wasser gelöst, angewandt.

In den ersten 3½ Stdn. nahm die Reduktion bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck folgenden Verlauf:

Zeit in Minuten: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 70, 90, 120, 170, 215,
Abs. II in ccm: 17, 30, 57, 62, 66, 68.4, 69.6, 70.6, 74, 78, 80, 82.2, 83.2.

Die absorbierten 83.2 ccm Wasserstoff entsprechen 74.6 ccm (0°, 760 mm), woraus sich für das Reduktionsprodukt in wasserfreiem Zustande das Verhältnis 1 Mo : 2.34 O ergibt.

Die Wasserstoffabsorption verlangsamte sich bei weiterer Dauer des Versuchs mehr und mehr und kam nach 3 Tagen zum Stillstand. Es war dann die für die Reduktion zu MoO₂ bzw. dessen Hydrat nötige Wasserstoffmenge annähernd verbraucht worden. Die Reduktion wurde dann unter Anwendung von Wärme und Überdruck fortgesetzt. Nach 8 Tagen war der Prozeß beendet und 169 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) statt der von der Theorie verlangten 169.95 ccm verbraucht worden. Das wasserfreie Reduktionsprodukt besaß demnach die Zusammensetzung 1 Mo : 1.53 O.

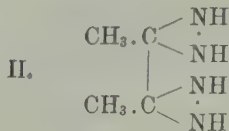
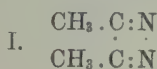
Das Molybdänihydroxyd hatte sich wieder als schwarzer Schlamm abgeschieden, der auch das kolloidale Palladium adsorbiert enthielt. In einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet, bildete das Reduktionsprodukt schwarze, spröde, glänzende Krusten mit bläulichem Oberflächen-schimmer.

31. Otto Diels und Karl Pflaumer: Über Azibutanon (I).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Januar 1915.)

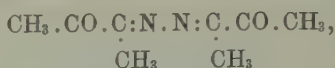
In ihrer Arbeit über die »Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monoketone und Orthodiketone« haben Th. Curtius und K. Thun¹⁾ auch die Umsetzung zwischen Diacetyl und Hydrazin untersucht und dabei zwei Reaktionsprodukte: Dimethyl-aziäthan (I) und Dimethylbishydrazimethylen (II):



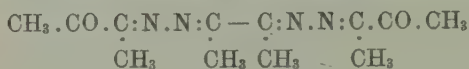
fassen können.

¹⁾ J. pr. [2] 44, 174 [1891].

Beim näheren Studium dieser Reaktion konnten wir feststellen, daß außerdem noch mehrere z. T. einfacher, z. T. komplizierter zusammengesetzte Hydrazone des Diacetyls existieren. Von diesen erwähnen wir zunächst das prächtig krystallisierende und durch seinen angenehmen Geruch ausgezeichnete normale Ketazin:



sowie eine komplizierter gebaute Verbindung, die die Struktur:



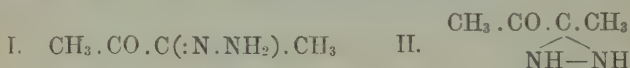
besitzen dürfte.

Beide Azine entstehen mit Leichtigkeit aus dem einfachen Diacetyl-monohydrazon:



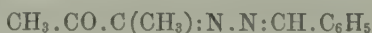
dessen Isolierung uns gleichfalls gelungen ist.

Bei der Diskussion seiner Formel muß man die beiden Möglichkeiten in Betracht ziehen, daß die Verbindung ein normales Hydrazon (I) oder aber ein Derivat des Hydrazi-methylens (II):



vorstellt.

Die Eigenschaften der Substanz sprechen für die Annahme der Hydrazonformel, denn sie läßt sich mit Benzaldehyd glatt zu einem tief gelb gefärbten Azin:



kondensieren und in normaler Weise acetylieren.

Im letzteren Falle entsteht ein Acetylkörper, der mit einem bereits früher¹⁾ aus Diacetyl und Acetyl-hydrazin gewonnenen Produkte:



identisch ist.

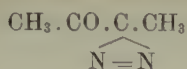
Durch Oxydationsmittel wird das Hydrazon in eine flüssige, orange gefärbte Substanz übergeführt, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften als Azibutanon:



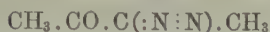
zu betrachten ist.

¹⁾ B. 35, 351 [1902].

Ob man dieses als Derivat des Azimethylens:



oder nach Thiele¹⁾ als Diazoverbindung:



formulieren muß, bleibe zunächst dahingestellt.

Azibutanon ist, wie zu erwarten, äußerst reaktionsfähig und seine zahlreichen Umsetzungen erfordern ein eingehendes Studium.

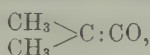
Mit Wasser reagiert es langsam in der Kälte, schneller in der Wärme unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Dimethylketol:



das zuerst von v. Pechmann²⁾ durch Reduktion von Diacetyl dargestellt worden ist. Analog erhält man den Methyläther des Dimethylketols:



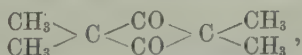
bei der Zersetzung mit heißem Methylalkohol und mit Benzoesäure die Benzoylverbindung: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$. Säuren wirken auf Azibutanon augenblicklich unter stürmischer Gasentwicklung ein, und bei Verwendung von Chlorwasserstoff beobachtet man die Entstehung einer Substanz von höchst stechendem Geruch: vermutlich das von M. Dèmeire-Vladesco³⁾ durch Chlorierung von Methyl-äthyl-keton gewonnene Chlor-butanon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$. Die Erscheinungen bei der thermischen Zersetzung des Azibutanons bedürfen noch der gründlichen Durchforschung. Ob dabei Dimethylketen:



in größerer Menge entsteht, wie man nach den Beobachtungen von G. Schröter⁴⁾ beim Zerfall des Azibenzils:



annehmen könnte, haben wir bisher noch nicht sicher festgestellt, ebensowenig die Bildung von Tetramethyl-cyclobutandion:



das nach E. Wedekind und W. Weißwange⁵⁾, sowie H. Staudinger und H. W. Klever⁶⁾ als Umwandlungsprodukt des Dimethylketens auftritt.

¹⁾ B. **44**, 2522 [1911].

²⁾ B. **23**, 2421 [1890].

³⁾ Bl. [3] **6**, 408, 807 [1891].

⁴⁾ B. **42**, 2346 [1909].

⁵⁾ B. **39**, 1638, 1644 [1906].

⁶⁾ B. **39**, 968 [1906]; **40**, 1149 [1907].

Dagegen hat sich gezeigt, daß Azibutanon durch Behandlung mit Anilin in der Wärme zu mindestens 50—60 % in Isobutyranilid verwandelt wird:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{:N}_2) \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = \text{N}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
was auf einen vorhergehenden Übergang in Dimethylketen schließen läßt.

Mit einer wäßrigen Lösung von Formaldehyd reagiert Azibutanon unter Entstehung von Methyl-acetessigsäurealdehyd (I) und Oxymethylen-butanon (II):



die, wie es scheint, nebeneinander entstehen und sich von einander trennen lassen. Die Beschreibung dieser interessanten Verbindungen soll einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Monohydrizon des Diacetyls¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$.

Eine Mischung von 6 g Hydrazinhydrat und 3 ccm Wasser wird bei -20° langsam in 10 ccm Diacetyl eingetropft. Sobald sich die Flüssigkeiten völlig miteinander vermischt haben, läßt man die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Die Krystallisation setzt alsbald ein und wird durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in eine Kältemischung vollendet. Die Ausbeute beträgt nach dem Abpressen auf Ton 5 g. Zur Reinigung wurde die Substanz aus wenig siedendem Benzol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1365 g Sbst.: 0.2408 g CO_2 , 0.0975 g H_2O . — 0.1469 g Sbst.: 36.0 ccm N (17° , 753 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_2$. Ber. C 48.0, H 8.0, N 28.0.

Gef. » 48.12, » 7.99, » 28.24.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 67° . Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln und auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

In völlig reinem Zustande und in großen Krystallen ist sie recht haltbar, im fein krystallinischen Zustande dagegen färbt sie sich bald gelb und zersetzt sich.

¹⁾ Diese Verbindung ist bereits in der unter meiner Leitung ausgeführten Inaugural-Dissertation von P. Sharkoff: »Zur Kenntnis der α, β -ungesättigten 1,2-Diketone« beschrieben. Berlin 1913. Vergl. S. 29. O. Diels.

Sie ist sehr empfindlich gegen verdünnte Säuren aller Art und wird davon in ein gelblichweißes, amorphes Produkt verwandelt, das vielleicht identisch ist mit dem von Curtius und Thun beschriebenen Dimethyl-aziäthan.

Benzalverbindung des Diacetyl-monohydrazons,



Eine Lösung von 2 g des Hydrazons in 33 ccm Wasser wird bei Zimmertemperatur mit 2 ccm Benzaldehyd geschüttelt. Man beobachtet beim Zusammenbringen der Reagenzien sofort eine tiefe Gelbfärbung, und nach etwa halbstündigem Schütteln bilden sich dicke, harte, gelbe, krystallinische Klumpen, deren Menge nach dem Abpressen auf Ton 2.1 g beträgt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in ganz wenig heißem Methylalkohol gelöst, filtriert, das Filtrat in Eis gekühlt und die abgeschiedenen Krystalle auf einer gekühlten Tonplatte abgepreßt.

0.1559 g Sbst.: 0.3990 g CO_2 , 0.0886 g H_2O . — 0.1849 g Sbst.: 24.8 ccm N (18° , 745 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Ber. C 70.2, H 6.4, N 14.9.

Gef. » 69.80, » 6.37, » 15.22.

Die Benzalverbindung bildet intensiv gelb gefärbte Blättchen, deren Schmelzpunkt bei $45-46^\circ$ liegt. Sie ist in den organischen Lösungsmitteln bereits in der Kälte sehr leicht löslich und wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Diacetyl, Benzaldehyd und Hydrazin gespalten.

Acetylierung des Diacetyl-monohydrazons.

Werden 1.5 g Hydrazon und 5 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht eine Lösung, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse, deren Menge nach dem Abpressen auf Ton 0.9 g beträgt, wird am besten aus siedendem Aceton umkrystallisiert und schmilzt dann bei 163° .

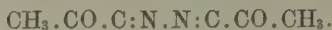
0.1511 g Sbst.: 0.2794 g CO_2 , 0.0937 g H_2O . — 0.1050 g Sbst.: 17.9 ccm N (17° , 761 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 50.7, H 7.0, N 19.7.

Gef. » 50.43, » 6.93, » 19.85.

Das Ergebnis der Analyse, der Schmelzpunkt und ein direkter Vergleich mit einem aus Diacetyl und Acetylhydrazin hergestellten Präparate beweisen die Identität der vorliegenden Substanz mit dem Diacetyl-monoacetylhydrazon.

Überführung des Diacetyl-monohydrazons in das Azin,



1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazon.

7 g Hydrazon werden in 140 ccm Wasser von Zimmertemperatur gelöst und dann durch Kühlen in Eis wieder als feines Krystallmehl zur Abscheidung gebracht. In diese Suspension leitet man alsdann unter weiterer Eiskühlung etwa 6 Minuten einen kräftigen Strom nitroser Gase (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure 1.3) ein und erwärmt schließlich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade bis gegen 40°. Überläßt man nunmehr die Reaktionsflüssigkeit einige Zeit im Eisschrank sich selbst, so scheiden sich schöne, zu Sternen vereinigte Nadeln aus, die abfiltriert, auf Ton abgepreßt (1.5 g) und zweimal aus wenig siedendem Petroläther umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 39°.

2. Durch Kondensation mit Diacetyl.

2 g Hydrazon werden in 35 ccm Wasser gelöst, 1.7 g Diacetyl hinzugefügt und das Ganze in einer Stöpselflasche $\frac{1}{4}$ Stunde kräftig geschüttelt. Wird die Flüssigkeit alsdann in Eis gekühlt, so trübt sie sich allmählich und erfüllt sich mit krystallinischen Flocken, die nach einiger Zeit abfiltriert und auf Ton abgepreßt werden. Die Ausbeute beträgt 1.6 g.

Zur Analyse wurde die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther gereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1564 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.1608 g Sbst.: 23.5 ccm N (14.5°, 755 mm).

C₈H₁₂O₂N₂. Ber. C 57.14, H 7.14, N 16.66.

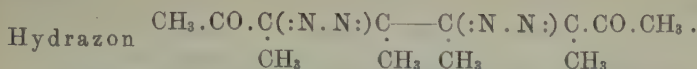
Gef. » 57.23, » 7.16, » 17.03.

0.2150 g Sbst.: 20.32 g Benzol, 0.32° Gefrierpunktserniedrigung. — 0.3887 g Sbst.: 20.32 g Benzol, 0.58° Gefrierpunktserniedrigung.

C₈H₁₂O₂N₂. Ber. M 168. Gef. M 168.6, 168.2.

Die Verbindung schmilzt bei 39° und läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren (unter 12 mm bei etwa 104–109°). — Sie bildet dicke, wohlausgebildete Krystalle von gelblichweißer Farbe, die zwischen den Fingern zerrieben schmelzen und dann einen intensiven Geruch nach Rosengeranien verbreiten. Von Wasser wird die Substanz kaum aufgenommen, sie löst sich dagegen recht leicht in den

meisten organischen Lösungsmitteln und erteilt diesen eine intensiv gelbe Farbe.



Wird das Filtrat von dem nach der zweiten Methode dargestellten, im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Hydrazon einige Zeit in der Kälte aufbewahrt, so scheidet sich aufs neue eine gelblichweiße, krystallinische Substanz aus, die zunächst auf Ton abgepreßt und dann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther oder noch zweckmäßiger durch mehrfaches Fraktionieren unter stark vermindertem Druck (17 mm, 144°) gereinigt wird.

0.1503 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 24.8 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₂H₁₈O₂N₄. Ber. C 57.6, H 7.2, N 22.3.

Gef. » 57.2, » 6.89, » 22.35.

0.1724 g Sbst.: 19.49 g Benzol, 0.195° Gefrierpunktserniedrigung. — 0.2367 g Sbst.: 19.49 g Benzol. 0.269° Gefrierpunktserniedrigung.

C₁₂H₁₈O₂N₄. Ber. M 250. Gef. 231.4, 230.4.

Die Verbindung bildet schöne, farblose, diamantglänzende Krystall-schuppen und schmilzt bei 105°.



39 g völlig reines Diacetyl-monohydrazon werden in 500 ccm absolutem Äther gelöst und diese Flüssigkeit zu einer Aufschlammung von 90 g Silberoxyd und 100 g wasserfreiem Natriumsulfat in 100 ccm reinem Äther hinzugefügt. Beim Schütteln des Reaktionsgemisches beginnt alsbald die Reduktion des Silberoxydes und nach etwa 1/2 Stunde setzt eine so lebhafte Reaktion ein, daß man durch gelindes Abkühlen ein zu stürmisches Aufkochen und Übersäumen des Äthers verhüten muß. Nach ca. 1 1/4 Stunde ist die Reaktion beendet. Die Flüssigkeit wird zunächst durch ein doppeltes Filter gegossen und dann durch nochmalige Filtration durch gehärtetes Filtrierpapier von den letzten Resten des feinen Silberschlammes befreit.

Das dunkelorange gefärbte Filtrat wird mit aufgesetzter, kurzer Kolonne aus einem erwärmten Wasserbade langsam destilliert, bis der Äther so vollständig, wie möglich, entfernt ist. Der Rückstand wird schließlich unter 12–13 mm Druck vorsichtig destilliert. Man erhält hierbei zunächst bis etwa 30° (Badtemperatur 45°) eine kleine Menge einer tief gelb gefärbten Flüssigkeit, dann die Hauptfraktion von 30–45° (Badtemperatur 55–57°), und endlich einen im Destillationskolben hinterbleibenden, pechartigen Rückstand. Die erste Fraktion

liefert bei einer zweiten Destillation noch einige Kubikzentimeter des bei 45° (Badtemperatur 55—57°) siedenden Anteils, der, mit der Hauptmenge vereinigt, eine Gesamtausbeute von 29—30 g Azibutanon liefert. Zur Analyse wurde ein Präparat verwendet, das durch nochmalige Destillation unter vermindertem Druck gereinigt war.

0.1530 g Sbst.: 0.2739 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.1013 g Sbst.: 25.0 ccm N (17°, 744 mm).

C₄H₆ON₂. Ber. C 48.98, H 6.12, N 28.5.

Gef. » 48.82, » 6.47, » 28.05.

Azibutanon bildet eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit von betäubendem, ätherischem Geruch und tief oranger Farbe, deren Nüance an die Färbung einer starken, wäßrigen Bichromatlösung erinnert. Der Dampf der Substanz ist ausgesprochen hellolivgrün und explodiert mitunter mit heftigem Knall und starker Lichtentwicklung. Dieselbe Erscheinung tritt bisweilen auch bei der Vakuumdestillation ein, wenn bei der Unterbrechung derselben die Luft zu schnell in den mit dem verdünnten Dampf erfüllten Kolben einströmt.

Überführung von Azibutanon in Isobutyranilid.

5 g Azibutanon und 4.7 g Anilin werden in einem weiten Reagensglas miteinander vermischt und vorsichtig erhitzt. Bei 80° setzt eine Gasentwicklung ein, die gegen 105—110° lebhaft wird und die man durch schließliches Erwärmen auf 125° beendet. Die Reaktionsmasse — ein braun gefärbtes, dickliches Öl — erstarrt beim Abkühlen zum größten Teil krystallinisch und wird nach mehrstündigem Aufbewahren in Eis scharf abgesaugt. Der Niederschlag, dessen Menge nach dem Abpressen auf Ton 5 g beträgt, wird durch Umkrystallisieren aus wenig siedendem Ligroin gereinigt und erscheint dann in hübschen, seideglänzenden, stark verfilzten Nadelchen, die bei 106—107° schmelzen.

0.1563 g Sbst.: 0.4240 g CO₂, 0.1103 g H₂O. — 0.1535 g Sbst.: 11.3 ccm N (16°, 763 mm).

C₁₀H₁₃ON. Ber. C 73.6, H 8.0, N 8.6.

Gef. » 73.98, » 7.83, » 8.64.

Die Verbindung ist identisch mit Isobutyranilid, wie durch den Mischschmelzpunkt mit einem aus Isobuttersäure und Anilin gewonnenen Präparate festgestellt wurde.

Methyläther, des Dimethylketols, CH₃.CO.CH(O.CH₃).CH₃.

Werden 10 ccm Azibutanon und 50 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler bis zum beginnenden Sieden erhitzt, so setzt eine sehr lebhaft Gasentwicklung ein und nach etwa 3—4-stündigem Kochen ist

die Reaktion vollständig beendet. Die hellgelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit wird zunächst zur Entfernung des Lösungsmittels langsam an der Kolonne destilliert und hierauf der Rückstand, dessen Menge etwa 10 ccm beträgt, mehrmals sorgfältig fraktioniert. Es gelingt hierbei, in einer Ausbeute von 4—5 g eine gelblich gefärbte Fraktion herauszudestillieren, deren Siedepunkt unter 759 mm bei 113—114° liegt. Sie besitzt einen angenehmen, schwach pfefferminzartigen Geruch und gab bei der Analyse die für den Methyläther des Dimethylketols stimmenden Zahlen:

0.1322 g Sbst.: 0.2836 g CO₂, 0.1153 g H₂O.

C₅H₁₀O₂. Ber. C 58.82, H 9.80.

Gef. » 58.50, » 9.68.

32. Otto N. Witt: Über das Verhalten von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten gegen Ozon.

(Eingegangen am 9. Februar 1915.)

Aus der von Hrn. C. Harries verfaßten geschichtlichen Einleitung zu einer im ersten Hefte der diesjährigen »Berichte« veröffentlichten Abhandlung der HHrn. C. Harries und Reinhold Haarmann (S. 33) erfahre ich zu meinem Erstaunen, daß nach einer Angabe des Hrn. Haller aus dem Jahre 1901 in Frankreich »Empörung« über von mir gemachte Angaben geherrscht hätte, und daß dies Hrn. Harries »im Interesse Deutschlands nicht angenehm« gewesen wäre. Hätte Hr. Haller, der während fast des ganzen Sommers 1900 täglich mit mir zu tun hatte, mir selbst die Mitteilung gemacht, die er später hinter meinem Rücken andren zu machen für gut befand, so hätte ich ihm sofort die Angaben zugänglich machen können, welche ich nachstehend in aller Kürze erst jetzt veröffentliche, um mich zu rechtfertigen.

Zu einer früheren Veröffentlichung habe ich keine Veranlassung gehabt, weil es sich um Untersuchung einer Patentanmeldung handelte, welche ich im Auftrage der Firma Haarmann & Reimer ausgeführt habe. Die Versuche sind Anfang Dezember 1896 unter Benutzung einer Ozon-Anlage der Firma Siemens & Halske angestellt worden, wie sie damals für Bleichereizwecke von dieser Firma gebaut wurden. Schon einige Zeit vorher hatte ich selbst eine solche Anlage auf ihre Leistung untersucht. In diesen Apparaten wurde ein Strom sorgfältig gereinigter und getrockneter Luft in solcher Weise behandelt, daß ihr Ozongehalt beim Verlassen des Apparates 3 % betrug. An eine Ozo-

nisation von reinem Sauerstoff zu technischen Zwecken war damals nicht zu denken, da dieses Gas damals ausschließlich nach dem Brin-Verfahren gewonnen wurde und etwa 5 Mk. pro Kubikmeter kostete.

Die Patentanmeldung Nr. 60429 von M. Otto und A. Verley, um deren Nachprüfung es sich handelte, schrieb vor, die Phenole mit ungesättigten Seitenketten, Eugenol und Iso-eugenol, Safrol und Iso-safrol, Anethol und Estragol in ihrem fünffachen Gewicht Eisessig zu lösen und mit soviel Ozon zu behandeln, daß etwa das gleiche Gewicht desselben auf das Phenol einwirke. In verschiedenen Schriftsätzen der Patentanmelder wurde auf die Verwendung eines möglichst hochprozentigen Ozons besonderer Nachdruck gelegt. Dieser Forderung entsprach nach damaligen Auffassungen eine Luft mit 3 % Ozon, wie sie von dem mir durch die Firma Siemens & Halske gütigst zur Verfügung gestellten Apparat geliefert wurde.

Die Patentanmeldung schrieb ferner vor, bei einer Temperatur von 50° zu arbeiten, bei welcher Ozon sich schon stark zersetzt. Ich habe daher neben den genau nach der Vorschrift angestellten Versuchen auch noch solche bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, sowie endlich solche, bei denen das Ozon in sehr großem Überschuß 6 Stunden lang in die Lösungen der Phenole eingeleitet wurde.

Vor Beginn der eigentlichen Oxydationsversuche habe ich mich davon überzeugt, daß Ozon auf Eisessig nicht einwirkt und auch selbst von Eisessig nicht angegriffen wird. Während der Versuche habe ich mich davon überzeugt, daß kein Ozon unangegriffen entwich. Selbst bei den sechsständigen Dauerversuchen war dies nicht der Fall.

Die Aufarbeitung der ozonisierten Flüssigkeiten geschah in der Weise, daß sie mit viel Wasser versetzt, mit Magnesiumcarbonat genau neutralisiert, dann mit Äther ausgeschüttelt wurden. Dem ätherischen Auszug wurde der gebildete Aldehyd mit Bisulfit entzogen. Die Bisulfitlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und nun der Aldehyd wieder mit Äther ausgeschüttelt.

Mit jedem der untersuchten Phenole wurden die Versuche in den drei oben gekennzeichneten Abänderungen vorgenommen. Die besten Resultate wurden mit den Dauerversuchen (c) erzielt, die Versuche nach der Vorschrift der Anmeldung (a) und die in der Kälte angestellten (b), bei denen eine der Menge des Phenols gleiche Menge Ozon zur Anwendung kam, gaben sehr schlechte Resultate.

Es wurden erhalten: Aus Anethol 0.4 % (a) und 0.3 % (b), sowie 1.4 % (c) an Anisaldehyd. Aus Eugenol 0.36 % (a), 0.18 % (b) und 0.35 % (c) an Vanillin. Aus Iso-eugenol 0.7 % (a), 0.2 % (b) und 2.0 % (c) an Vanillin.

Zum Vergleich sei angeführt, daß damals bei der fabrikmäßigen Methode der Darstellung von Vanillin durch Oxydation von Iso-eugenol-acetat mit Kaliumbichromat Ausbeuten von 28—30 % erhalten wurden. Ich war also vollständig berechtigt, in meinem Gutachten zu erklären, daß das von Otto und Verley zum Patent angemeldete Verfahren keinen technischen Fortschritt darstelle.

Ich bestreite nicht, daß für das Ozonverfahren vielleicht etwas günstigere Bedingungen sich hätten auffinden lassen. Aber meine Aufgabe bestand nicht darin, sondern in der Prüfung des bei genauer Innehaltung der in der Patentanmeldung gegebenen Vorschrift erhältlichen Resultates.

Als ich dann im Jahre 1900 in Paris, so viel ich mich erinnere, von Hrn. E. de Laire, hörte, daß die Anmelder tatsächlich nach dem Ozon-Verfahren zu arbeiten behaupteten, habe ich neben der immerhin vorhandenen Möglichkeit, daß in Wirklichkeit doch das alte Bichromat-Verfahren zur Anwendung käme, auch die andre Erklärung ins Auge gefaßt, daß bei Verwendung von ozonisiertem Sauerstoff vielleicht etwas günstigere Ergebnisse erzielt werden könnten, als mit ozonisierter Luft. Aber auch in diesem Falle schien mir eine Konkurrenz des teuren Ozon-Verfahrens mit der bewährten Bichromat-Methode als aussichtslos.

Die Folgezeit hat bewiesen, daß ich mit dieser Schlußfolgerung das Richtige getroffen hatte.

Charlottenburg, Februar 1915.

33. Géza Zemlén: Über die Gentiobiose.

[Aus dem Organ.-chemischen Institut der techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 1. Februar 1915.)

Die Gentiobiose, die zuerst von Bourquelot und Hérissé¹⁾ entdeckt wurde, erlangte in letzterer Zeit dadurch eine große Wichtigkeit, daß es diesen Forschern gelang, das Disaccharid aus Glucose durch biochemische Synthese mittels Emulsins²⁾ zu erhalten. Diese Synthese stimmt mit den Angaben von Armstrong³⁾, der bei der

¹⁾ Ém. Bourquelot und H. Hérissé, C. r. **132**, 571 [1900]; **135**, 290, 399 [1901]; Journal de Pharmacie et de Chimie [6] **16**, 420 [1901].

²⁾ Ém. Bourquelot, H. Hérissé und J. Coirre, C. r. **157**, 732—734 [1913]; Journal de Pharmacie et de Chimie [7] **8**, 441 [1913].

³⁾ E. F. Armstrong, Die einfachen Zuckerarten und die Glucoside, 1913, S. 117.

Einwirkung des Emulsins auf Glucose Maltose zu erhalten glaubte, nicht überein. Letztere Beobachtung steht überhaupt mit sämtlichen Erfahrungen auf dem Gebiete der Enzymwirkungen in Widerspruch. Es ist nämlich bewiesen, daß die Enzyme unter Bedingungen eine synthetische Wirkung zeigen; diese ist aber einfach die Umkehrung derselben Reaktion, die sie sonst zu beschleunigen vermögen. Demnach kann man bei den biochemischen Synthesen mit Emulsin aus hochkonzentrierten Lösungen der Glucose wohl die Bildung der Gentiobiose, der Cellobiose, der Isomaltose oder eines bis jetzt noch unbekannten β -Disaccharids erwarten, da diese Disaccharide durch Emulsin bei Gegenwart von viel Wasser hydrolysiert werden. Dagegen scheint nach den bisherigen Erfahrungen die Bildung eines Disaccharids der α -Reihe (z. B. Maltose) ausgeschlossen. — Nimmt man in dem Emulsin ein Gemisch von mehreren spezifischen, auf die oben genannten Disaccharide wirkenden Enzymen an, so bleiben dieselben Betrachtungen bestehen.

Die Frage schien mir wichtig genug, um eine Nachprüfung der Versuche von Bourquelot anzustellen und zu entscheiden, ob dabei tatsächlich Gentiobiose entsteht. Um die Identität des durch Emulsin aus Glucose erhältlichen Zuckers zu beweisen, benutzte ich eine Methode, die ich schon früher vorteilhaft bei der Isolierung der Gentiobiose aus dem Auszug der Gentianawurzel angewendet habe¹⁾. Diese besteht in der Acetylierung des eingetrockneten, gentiobiose-haltigen Sirups mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wobei die gut krystallisierende β -Octaacetylverbindung der Gentiobiose leicht zu erhalten ist.

Das Resultat dieser Prüfung war, daß bei der Einwirkung des Emulsins auf eine 50-proz. Glucoselösung in der Tat sich ein Disaccharid bildet, das eine Octaacetylverbindung gibt, die sämtliche Eigenschaften der β -Octaacetyl-gentiobiose zeigt, und daß der Zucker auch ein Phenylsazon bildet, das mit Phenyl-gentiobiosazon identisch ist.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Glucose erhielt Emil Fischer²⁾ noch vor der Entdeckung der Gentiobiose ein Disaccharid der β -Reihe, dem er den Namen Isomaltose gab. Dieser Zucker könnte sich bei der Einwirkung von Emulsin auf Glucose ebenfalls bilden.

Es tauchte demnach der Gedanke auf, ob nicht vielleicht die Gentiobiose mit Isomaltose identisch sei? Demnach stellte ich mir die Aufgabe, zu versuchen, aus dem Reaktionsgemisch, das die Isomaltose sicher

¹⁾ Géza Zemplén, H. 85, 399 [1913].

²⁾ Emil Fischer, B. 23, 3687 [1890]; 28, 3024 [1895].

enthält, ein Octacetylderivat zu isolieren. Unter den Bedingungen, die sich bei der Isolierung der Gentiobiose sogar aus sehr verunreinigten Rohprodukten bewährt hatten, versuchte ich aber vergebens, ein krystallisiertes Acetylprodukt zu isolieren. Demnach glaube ich den Schluß ziehen zu dürfen, daß Gentiobiose und Isomaltose nicht identisch sind.

Experimenteller Teil.

Isolierung der Gentiobiose als Octaacetylverbindung aus dem Extrakt der Gentianawurzel.

Als Ausgangsmaterial diente ein Enzianextrakt (*Extractum Gentianae spirituosum aquosum spissum* der Firma Thallmayer & Seitz in Budapest), das für die Zwecke der ungarischen Pharmacopoea dargestellt wird. 2.5 kg des Extraktes wurden in 10 l Wasser gelöst und mit 200 g Oberhefe vergoren. Nach 3-tägiger Gärung wurde die Flüssigkeit mit Calciumcarbonat aufgekocht, mit Tierkohle behandelt und das Filtrat unter vermindertem Druck zum Sirup eingedampft. Er wurde zuerst mit 2 l 96-proz. Alkohol, nachher wiederholt mit je 2 l 80-proz. Alkohol längere Zeit (3—4 Stunden) ausgekocht. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Auszüge hinterblieb ein gelbbrauner Sirup, der mit absolutem Alkohol und Äther gefällt wurde. Die Masse läßt sich nach dem Trocknen im Exsiccator über Phosphor-pentoxyd zerpulvern und bildet ein gelbbraunes Pulver, das direkt zur Darstellung der Octaacetyl-gentiobiose geeignet ist.

1 Tl. dieses Pulvers wird mit 0.5 Tln. wasserfreiem Natriumacetat und mit 4 Vol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit beginnt eine lebhafte Reaktion. Ist die Masse in Lösung gegangen, so erhitzt man noch etwa 20 Minuten im Wasserbade und gießt das Reaktionsgemisch in Wasser. Dabei fällt ein gelbbraun gefärbtes Öl aus, das beim Reiben bald krystallinisch wird und unter wiederholtem Abgießen der Mutterlauge und Ersetzen mit frischem Wasser sich zerpulvern läßt. Das Rohprodukt wird abgesaugt und in heißem Methylalkohol gelöst.

Aus der erkalteten Lösung krystallisiert die Octaacetyl-gentiobiose in Nadeln aus, die aber eine gelbbraune Verunreinigung mitreißen. Um letztere zu entfernen, wird die Masse ein zweites Mal aus 50-proz. heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Jetzt folgen noch zwei bis drei Umkrystallisierungen aus heißem Methylalkohol, wobei zuletzt ein reines Produkt erhalten wird. 200 g des rohen, gentiobiosehaltigen Pulvers gaben 30 g reine Octaacetyl-gentiobiose.

Das Präparat bildet farblose, lange, seidenglänzende Nadeln, die beim Erhitzen im Capillarrohr bei 192° sintern und bei 195° zu einer

farblosen Flüssigkeit schmelzen. Das Produkt löst sich leicht in Chloroform, Aceton, heißem Benzol, heißem Essigäther, weniger in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Äther, nahezu unlöslich in Petroläther und in heißem Wasser. In wasserhaltigem Alkohol löst es sich leichter als in absolutem.

Für die Analyse wurde unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.1383 g Sbst.: 0.2495 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

C₂₈H₃₈O₁₉ (678.3). Ber. C 49.54, H 5.65.

Gef. » 49.20, » 5.79.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform. 0.2694 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 13.9234 g, spez. Gew. 1.472, drehte Natriumlicht in 1-dm-Rohr bei 20° um — 0.16° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -5.6^\circ$ in Chloroform.

Isolierung der Octaacetyl-gentiobiose aus dem Reaktionsgemisch der Glucoselösung und des Emulsins.

600 g Glucose (beste Sorte von Kahlbaum) wurden in 600 g Wasser auf dem Wasserbade gelöst, nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 6 g Emulsin versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und mit 6 g Toluol überschichtet. Das Reaktionsgemisch wurde jeden Tag einmal tüchtig durchgeschüttelt. Nach 20-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung rasch aufgekocht, mit 3.5 l Wasser verdünnt und das Filtrat nach dem Erkalten mit Oberhefe versetzt, um die unveränderte Glucose durch Gärung zu entfernen. — Nach 3-tägiger Gärung wurde das Reaktionsgemisch unter Zusatz von Calciumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Eine Probe des Filtrats gab beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsauerm Natrium im Wasserbade kein schwer lösliches Osazon, beim Abkühlen der Lösung fiel jedoch ein krystallisiertes, in heißem Wasser lösliches Produkt aus, das sämtliche Eigenschaften des Gentiobiosazons zeigt.

Um das Disaccharid in Form der Octaacetylverbindung isolieren zu können, wurde die eingengte Lösung mit Alkohol versetzt, wobei zunächst die in Lösung gebliebenen Proteine entfernt wurden. Das Filtrat wurde wieder stark eingengt und der zurückbleibende Sirup in absoluten Alkohol gegossen, dann noch mit Äther versetzt. Die Fällung wurde rasch abgesaugt und unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das gelblichgrau gefärbte Pulver wurde genau unter den oben angegebenen Bedingungen acetyliert. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Eingießen in Wasser sehr rasch krystallinisch. Nach 2—3-maligem Umkrystal-

lisieren aus heißem Methylalkohol bildet die Substanz schneeweiße, schöne Nadeln, die zwischen $192-195^{\circ}$ zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Sie zeigen sämtliche Eigenschaften der β -Octaacetyl-gentiobiose. Ausbeute 25 g.

Für die Analyse war bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1313 g Subst.: 0.2388 g CO_2 , 0.0712 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{19}$ (678.3). Ber. C 49.54, H 5.65.

Gef. » 49.60, » 6.07.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform. 0.2868 g Subst.: Gesamtgewicht 11.5918 g, spez. Gew. 1.472 g, drehte Natriumlicht in 1-dm-Rohr bei 20° um -0.20° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -5.5^{\circ}$ in Chloroform.

Um das Phenyllosazon des Zuckers zu erhalten, wurde die Lösung nach der Vergärung der unveränderten Glucose mit Natriumacetat erwärmt und das Filtrat mit Phenylhydrazin-chlorhydrat und Natriumacetat im Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. In der Wärme fiel kein Produkt aus, dagegen krystallisierte beim Erkalten ein gelbes, in heißem Wasser wieder vollständig lösliches Osazon. Zur Reinigung wurde zunächst zweimal aus heißem Wasser, dann aus wasserhaltigem Essigäther umkrystallisiert. Dabei wurden citronengelbe, sternförmig geordnete Nadeln erhalten. Im Capillarrohr rasch erhitzt, schmilzt die Verbindung zwischen $160-170^{\circ}$ unter Braunfärbung und Zersetzung.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Pyridin und Alkohol.

0.1680 g Subst. gelöst in 4 ccm Pyridin und 6 ccm Alkohol: Gesamtgewicht 8.2100 g; spez. Gew. 0.875 g, drehte Natriumlicht bei 20° in 1-dm-Rohr um -1.34° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -74.8^{\circ}$ in Pyridin + Alkohol.

Ein Präparat, das aus natürlichen gentiobiose-haltigen Sirupen gewonnen war, zeigte dieselben Eigenschaften, und unter denselben Bedingungen war $[\alpha]_D^{20} = -76.1^{\circ}$.

Versuch zur Isolierung eines Acetylderivates aus isomaltose-haltigen Reaktionsgemischen.

I. Versuch. Ich stellte aus 100 g Glucose einen isomaltose-haltigen Sirup her nach den Angaben, die Emil Fischer vorgeschrieben hat, entfernte die unveränderte Glucose durch Vergären mit Oberhefe, und dampfte das zunächst mit Calciumcarbonat aufgewärmte Filtrat unter vermindertem Druck zum Sirup ein. — Er wurde mit etwa den gleichen Vol. Alkohol versetzt, wobei die gelösten Proteine entfernt wurden. — Das Filtrat wurde wieder konzentriert, in absolutem Alkohol gegossen und mit Äther möglichst vollständig ausgefällt. Die abgesaugte Substanz wurde im Exsiccator unter vermindertem

Druck, über Phosphorpentoxyd getrocknet, gepulvert und unter den bei der Gentiobiose angegebenen Bedingungen acetyliert. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen. Dabei erstarrte das Öl viel langsamer als bei den Versuchen mit Gentiobiose. Wurde das abgesaugte Rohprodukt in Methylalkohol gelöst, so fiel sogar nach längerem Stehen kein krystallisiertes Produkt aus. Impfen mit Octaacetyl-gentiobiose half ebenfalls nicht.

II. Versuch. Dabei stellte ich aus 100 g Glucose mit Salzsäure die Isomaltose dar, entfernte die Salzsäure mit Bleicarbonat, behandelte das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampfte es nach genauem Neutralisieren unter vermindertem Druck zum Sirup ein. Er wurde mit dem gleichen Vol. Alkohol versetzt, wobei die Dextrine ausfielen. Das Filtrat wurde stark eingedampft, in Wasser gelöst, mit Oberhefe vergoren und nach der Gärung genau, wie oben angegeben, verfahren. Das Resultat war wieder negativ.

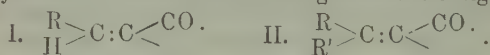
III. Versuch. In eine 50-proz. Glucoselösung (aus 100 g Glucose dargestellt) wurde unter Kühlung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, so daß das Reaktionsgemisch 20% Chlorwasserstoff enthielt. Die Lösung blieb 30 Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei die Anfangsdrehung im 1-dm-Rohr um 8° stieg. Das Reaktionsgemisch wurde wieder nach Versuch II verarbeitet. Bei der Acetylierung gelang es wieder nicht, ein krystallisiertes Acetylderivat zu gewinnen.

34. Johannes Scheiber und Fritz Meisel: Über die Anlagerung von Diacyl-methanen an Verbindungen vom Typ des Isopropyliden-malonesters.

[Mittlg. a. d. Labor. für Angew. Chemie u. Pharm. der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Februar 1915.)

Während zahlreiche α,β -ungesättigte, Carbonyl enthaltende Verbindungen vom Typ I mit Diacyl-methanen kombiniert worden sind, haben die Systeme II bisher noch wenig Berücksichtigung erfahren.



Ursache hierfür dürfte die verhältnismäßig geringe Auswahl an bekannten Stoffen der letzteren Art sein. Denn während z. B. Kombination von Aldehyden mit geeigneten, reaktionsfähiges Methyl oder Methylen enthaltenden Substanzen eine fast beliebige Anzahl von Verbindungen I zu gewinnen erlaubt, versagt diese Reaktion bei Übertragung auf Ketone beinahe völlig. Eine andere allgemeine und dabei fruchtbare Gewinnungsmethode für Substanzen II steht aber nicht zur Verfügung ¹⁾.

¹⁾ So ist z. B. Einführung von Isopropyl, Bromierung des Isopropylderivates und nachfolgende Abspaltung von Bromwasserstoff nicht brauchbar. Vergl. A. Koetz, A. Kempe und J. Sielisch, J. pr. [2] 75, 494 [1907].

Bekannte Verbindungen der gedachten Art sind Mesityloxyd, Dimethyl-acrylester und die Kondensationsprodukte des Acetons mit Malonester, Acetessigester und Cyan-essigester. Außerdem sind einige weitere Stoffe ohne nähere Angaben ihrer Eigenschaften im D. R.-P. 162281 erwähnt¹⁾. Zu Kombinationen mit Diacyl-methanen sind nur die erstgenannten vier Verbindungen herangezogen worden. Und zwar sind vereinigt Mesityloxyd und Acetessigester²⁾ bzw. Malonester³⁾, Dimethyl-acrylsäureester und Malonester⁴⁾ bzw. Cyan-essigester⁵⁾, Isopropyliden-malonester und Malonester⁶⁾, sowie Isopropyliden-acetessigester und Acetessigester⁷⁾. Die erhaltenen Reaktionsprodukte waren die normalen Additionsverbindungen bzw. Umwandlungsprodukte der für δ -Ketonsäureester und 1.5-Diketone vorauszusehenden Art.

Eine weitere Ausdehnung solcher Untersuchungen erschien wünschenswert, weil die z. T. zu erwartenden cyclischen Systeme mit der Ringgruppe $(\text{CH}_3)_2\text{C} <$ infolge Beziehung zu Naturprodukten einiges Interesse beanspruchen können. Es sind deshalb eine Reihe noch nicht ausgeführter Kombinationen versucht worden, bei denen Isopropyliden-malonester, -acetessigester, -cyanessigester, Isobutyliden- und Acetophenonyliden-cyanessigester, Mesityloxyd und Dimethyl-acrylsäureester einerseits, Malonester, Acetessigester, Cyanessigester, Cyanaceton und Acetylaceton andererseits herangezogen sind. Die Ergebnisse sind z. T. die erwarteten, z. T. aber überraschender Art. Eine völlige Aufklärung aller Befunde ist noch nicht möglich gewesen, weshalb um Überlassung des Arbeitsgebietes im angedeuteten Umfang ersucht werden muß.

Im einzelnen sind bisher folgende Tatsachen ermittelt worden.

1. Normale Reaktion erfolgt zwischen Isopropyliden-malonester und Acetessigester, sowie Cyan-aceton, Isopropyliden-acetessigester und Malonester, Isobutyliden- und

¹⁾ E. Knoevenagel, C. 1905, II, 726. Es handelt sich um Kondensationsprodukte von Aceton, Mesityloxyd und Acetophenon mit Cyanessigsäure.

²⁾ E. Knoevenagel, A. 297, 134, 185 [1897].

³⁾ D. Vorländer, A. 294, 300 [1897]; G. Komppa, B. 32, 1421 [1899].

⁴⁾ K. Auwers, B. 28, 1130 [1895].

⁵⁾ W. H. Perkin jun. und Thorpe, Soc. 75, 48 f. [1899]: C. 1899, I, 522.

⁶⁾ A. Meyenberg, B. 28, 785 [1895]. — W. Trevor Lawrence, Ph. Ch. S. 15, 62; C. 1899, I, 921. — A. Koetz, A. Kempe und J. Sielisch, J. pr. [2] 75, 498 [1907].

⁷⁾ D. R.-P. 148080 [1902]. — G. Merling, B. 38, 979 [1905]. — G. Merling und R. Welde, A. 366, 141 [1909].

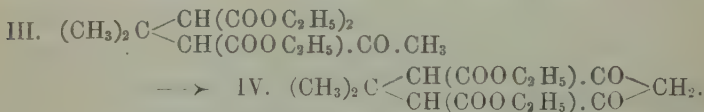
Acetophenonyliden-cyan-essigester und Acetessigester, Mesityloxyd und Acetyl-aceton, sowie Cyan-essigester, Dimethyl-acrylsäureester und Acetessigester.

2. Keine Umsetzung trat ein zwischen Isopropyliden-acetessigester und Acetyl-aceton, sowie Cyan-aceton, Dimethyl-acrylsäureester und Acetyl-aceton.

3. Abweichende Prozesse waren zu beobachten zwischen Isopropyliden-malonester und Acetyl-aceton, sowie Cyan-essigester, Isopropyliden-acetessigester und Cyan-essigester, Isopropyliden-cyan-essigester und Malonester, Acetessigester, sowie Cyan-essigester, Mesityloxyd und Cyan-essigester.

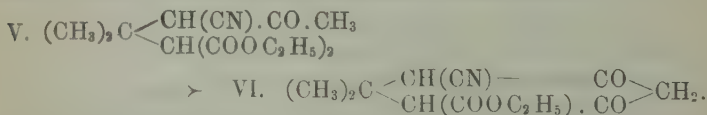
Zu diesen Ergebnissen ist Folgendes zu bemerken.

Isopropyliden-malonester und Acetessigester, ebenso Isopropyliden-acetessigester und Malonester vereinigen sich in Alkohol unter dem Einfluß von Äthylat glatt zu α -Acetyl- β,β -dimethyl-propan-tricarbonsäureester (III), der beim Erhitzen unter Alkoholabgabe in 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-cyclohexan-2.6-dicarbonsäureester (IV) übergeht:



An diesem Befunde überrascht, daß nicht, wie in anderen Fällen beobachtet¹⁾, Abspaltung von Carbäthoxyl erfolgt ist. Durch Bildung des Produktes IV ist somit die Möglichkeit der Gewinnung von 1.1-Dimethyl-cyclohexan-2.6-dicarbonsäure, einer in mehrfacher Hinsicht interessanten Substanz, gegeben.

Durch Vereinigung von Isopropyliden-malonester und Cyan-aceton (in Alkohol unter dem Einfluß von Äthylat) wurde γ -Acetyl- γ -cyan- β,β -dimethyl-propan- α,α -dicarbonsäureester (V) erhalten. Beim Destillieren spaltete dieser Alkohol ab und lieferte 1.1-Dimethyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester (VI).



Ohne Schwierigkeiten waren ferner aus Isobutyliden- bzw. Acetophenonyliden-cyan-essigester durch Anlagerung von Natrium-acetessigester und nachfolgende Alkoholabspaltung der 1-Methyl-1-äthyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester (VII)

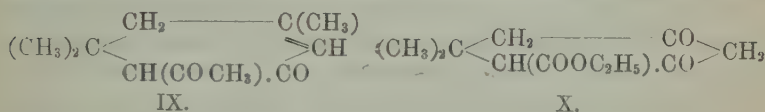
¹⁾ Vergl. B. 38, 979 [1905].

und der 1-Methyl-1-phenyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäure-ester (VIII) darstellbar.



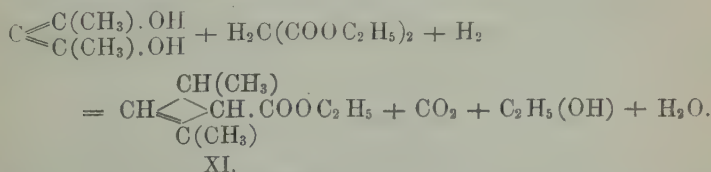
Die Bildung dieser Stoffe ist deshalb von Interesse, weil Isopropyliden-cyan-essigester nicht analog reagiert.

Relativ schwierig erfolgte die Vereinigung von Mesityloxyd und Acetyl-aceton zum 1.1.3-Trimethyl-5-keto-6-acetyl-cyclohexen (IX). Die hierin zum Ausdruck gebrachte Gruppierung von Carbonyl und Acetyl wird durch die Bildung eines Pyrazols gefordert. Noch



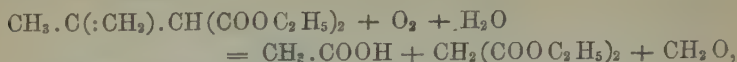
erheblicheren Widerstand setzte der Dimethyl-acrylester einer Vereinigung mit Acetessigester entgegen¹⁾. Erhalten wurde der 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester (X).

Was die unter 2 genannten erfolglosen Kombinationen angeht, so möchte sich bei entsprechender Variation der Umsetzungsbedingungen schließlich doch ein positives Ergebnis erzielen lassen. Immerhin ist die außerordentlich geringe Neigung des Acetylacetons zur Anlagerung an Verbindungen II bemerkenswert und gleichzeitig bedauerlich, weil andernfalls Systeme zu erwarten wären, welche z. T. Überführung in bicyclische Stoffe mit der Isopropylidengruppe als Brücke gestatten möchten. Speziell bei der Vereinigung von Isopropyliden-malonester und Acetylaceton war auf ein derartiges Produkt zu hoffen. Trotz Anwendung von Druck konnten die Komponenten indes nicht im gewünschten Sinne vereinigt werden. Erhalten wurde vielmehr, und zwar in geringer Ausbeute, ein Öl, das wahrscheinlich 2.4-Dimethyl-cyclobuten-1-carbonsäureester (XI) ist. Die Entstehung dieser Substanz wäre im Sinne des folgenden Schemas denkbar:



¹⁾ D. Vorländer, A. 294, 301 [1897], vermochte keine Vereinigung zu erzielen.

Als Lieferant für den benötigten Wasserstoff kommt Isopropyliden-malonester in Betracht, welcher unter der oxydierenden Wirkung des Alkoholats gemäß:



Abspaltung von Methylen als Formaldehyd erfahren mag.

Diese Annahme führte zur Untersuchung darüber, ob die Verbindungen II Neigung zum Übergang in die Nebenform IIa aufweisen.



Das bei der Ozonspaltung von Isopropyliden-malonester, -acetessigester, -cyan-essigester und Dimethyl-acrylsäureester gewonnene Resultat hat nun zwar keinen Anhalt für Symbol IIa¹⁾ zu gewinnen erlaubt. Trotzdem dürfte die gelegentliche Ausbildung dieser Struktur nicht abzuweisen sein. Hierauf deutet z. B. eine deutliche Eisenchloridreaktion beim Isopropyliden-acetessigester, noch mehr aber eine solche beim Isopropyliden-cyan-essigester, der sich auch sonst anomal verhält. Hingegen zeigen weder Isobutyliden- noch Acetophenonyliden-cyan-essigester Eisenchloridfärbung, was ihren sonstigen Eigenschaften durchaus entspricht. Weiterhin ist Übergang von Dimethyl-acrylester in Buttersäure beobachtet worden²⁾, was nur durch Symbol IIa plausibel zu machen ist. Jedenfalls darf behauptet werden, daß die Nebenform IIa bei der Reaktion der Isopropyliden-Verbindungen eine Rolle spielt.

Das folgt insbesondere auch aus dem Ergebnis der Kombinationen Isopropyliden-malonester und -acetessigester mit Cyan-essigsäureäthylester, sowie Isopropyliden-cyan-essigsäureäthylester mit Malonester, Acetessigester und Cyan-essigester. In allen 5 Fällen entstand in Alkohol oder Äther unter Benutzung der entsprechenden Natrium-diacylmethane ein und dasselbe Produkt, eine bei 135° schmelzende Verbindung, die auch aus Isopropyliden-cyan-essigsäureäthylester durch Alkoholat erzeugt wurde.

Dieser Befund zeigte zunächst, daß bei den beiden erstgenannten Kombinationen Bildung von Isopropyliden-cyan-essigester stattgefunden haben mußte, was nur durch Verdrängung des Malonester- bzw. Acetessigester-Restes möglich war. Der Eintritt dieses Prozesses

¹⁾ Auch Mesityloxyd lieferte lediglich normale Spaltstücke: C. Harries und Türk, B. 38, 1630 [1905]. Auffällig ist der Widerstand von Isopropyliden-malonester, -acetessigester und -cyan-essigester gegen die Ozonaufnahme. Relativ glatt addierte Dimethyl-acrylsäureester.

²⁾ Vergl. Experimentelles, H. 2.

ließ sich tatsächlich experimentell feststellen. Außerdem konnte ermittelt werden, daß eine solche Substitution auch sonst stattfinden kann. Wenigstens gelang Überführung von Benzal-malonester in α -Cyan-zimtsäureester durch Umsetzung mit Cyan-essigester ohne Schwierigkeit.

Weiterhin bewies das obige Ergebnis, daß Isopropyliden-cyan-essigester die Natriumverbindungen der angewandten Diacyl-methane nicht addierte¹⁾. Diese wirkten vielmehr wie Alkoholat. Da sowohl Isobutyliden- als auch Acetophenonyliden-cyan-essigester Natrium-acetessigester leicht anlagern, kann die andersartige Wirkung beim Isopropyliden-Derivat nicht durch sterische Hemmungen erklärt werden. Vielmehr liegt Annahme des gemäß IIa gebauten Komplexes $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:CH}_2) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$ näher.

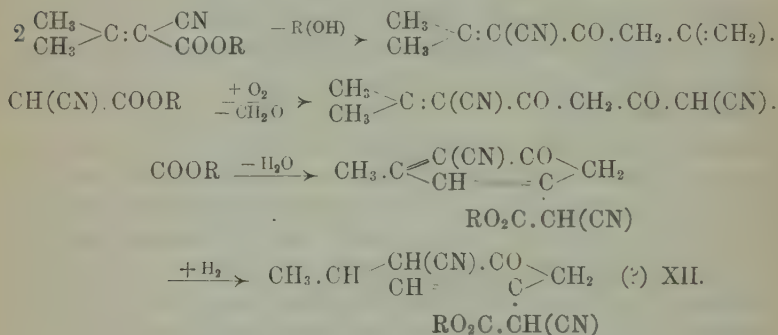
Umsetzung von Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester mit Natrium-acetessigester und ebenso die von Isopropyliden-acetessigester mit Natrium-cyan-essigsäure-methylester führten in glatter Reaktion zu einer bei 178° schmelzenden Verbindung, welche auch durch Behandlung des Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylesters mit Alkoholat erhalten wurde. Also auch in diesem Falle war keine Addition eingetreten.

Die Verbindungen vom Schmp. 135° bzw. 178° glichen sich äußerlich und in ihrem Verhalten durchaus. Sie wiesen die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ bzw. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ auf, unterschieden sich also um CH_2 , so daß es sich um den Äthyl- bzw. Methylester desselben Grundkörpers handeln mußte. Bei der Bildung dieser Stoffe sind zwei Moleküle Isopropyliden-Derivat beteiligt. Ihre Kombination kann zunächst nur durch Alkoholabspaltung erfolgt sein, was Stoffe mit den Formeln $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ bzw. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ ergeben würde. Aus diesen ist noch ein Kohlenstoffatom ausgetreten, was sehr wahrscheinlich durch Abspaltung von Methylen erfolgt ist. Dieser Prozeß kann nicht einfache Hydrolyse sein, denn alsdann käme man zu Verbindungen $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ bzw. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, aus denen die tatsächlich

¹⁾ Nach E. Knoevenagel, D. R.-P. 162281, C. 1905, II, 726, kondensiert sich Aceton mit Cyan-essigsäure unter dem Einfluß von cyan-essigsäurem Äthylamin zu $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \\ \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOH} \end{smallmatrix}$, was Anlagerung von Cyan-essigsäure an Isopropyliden-cyan-essigsäure voraussetzt. Da auch Cyan-essigester durch Diäthylamin mit Isopropyliden-cyan-essigester vereinigt wird (G. Koppa, B. 33, 3530 [1900]), so folgt, daß sich der Isopropyliden-cyan-essigsäurerest bei diesen Reaktionen in einem anderen Strukturzustande befinden muß als bei der oben angedeuteten Umsetzung.

erhältlichen Stoffe nicht abgeleitet werden können. Das Methylen muß vielmehr oxydativ als Formaldehyd herausgenommen sein, was Substanzen mit Carbonyl und reaktionsfähigem Methyl in 1.6-Stellung liefert, so daß Gelegenheit zur Ringbildung unter Abspaltung von Wasser gegeben ist. Die derart entstehenden cyclischen Verbindungen $C_{13}H_{12}O_3N_2$ und $C_{12}H_{10}O_3N_2$ liefern dann endlich durch Aufnahme von 2H (geliefert durch den abgespaltenen Formaldehyd) die Reaktionsprodukte $C_{13}H_{14}O_3N_2$ bzw. $C_{12}H_{12}O_3N_2$.

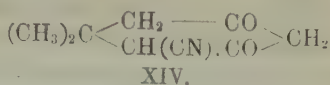
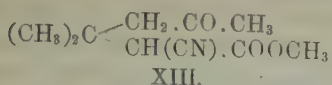
Wenngleich die eben skizzierten Vorgänge etwas kompliziert erscheinen mögen, sind sie doch die einzigen, welche die Natur der erhaltenen Stoffe einigermaßen klarlegen. Die formale Durchführung der einzelnen Reaktionsphasen führt zu einer größeren Anzahl von Strukturmöglichkeiten, die aber alle das Gemeinsame haben, daß sie die betreffenden Produkte als hydrierte Cyan-phenole erscheinen lassen, was auch ihrem Verhalten am besten entspricht. Der Deutlichkeit wegen sei eines der möglichen Schemata angeführt:



Obwohl die Formel XII keineswegs sicher ist, erklärt sie doch die sauren Eigenschaften (Löslichkeit in Soda), die Eisenchloridreaktion (erst grün, dann rot), die Reaktionsfähigkeit mit Phenylhydrazin, leichte Abspaltbarkeit von Blausäure usw. Als Verseifungsprodukt wäre ein Cyclohexanon-Derivat zu erwarten. Bisher hat sich das infolge der geringen Ausbeuten und Nebenreaktionen noch nicht exakt feststellen lassen. Es ist überhaupt noch manches in der Natur der in Rede stehenden Substanzen aufzuklären.

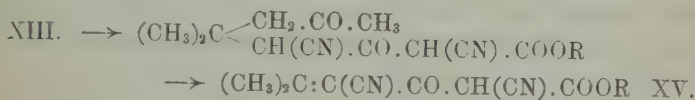
Auch bei der Umsetzung von Mesityloxyd mit Cyan-essigestern traten Komplikationen auf. Allerdings war hier die erwartete normale Anlagerungsreaktion wenigstens zum Teil zu erzielen. Sie führte mit Cyan-essigsäure-methylester zum α -Cyan- β,β -dimethyl- γ -acetyl-buttersäure-methylester (XIII). Nebenher ist vielleicht auch das

1.1-Dimethyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan (XIV) gebildet worden, doch hat sich das nicht exakt nachweisen lassen:



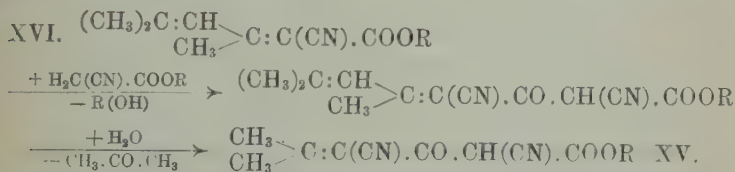
Unter Benutzung des Äthylesters wurde ebenfalls ein Produkt erhalten, welches der Formel XIII entsprechen dürfte. Beim Versuch zur Destillation zersetzte es sich. Unter den Zersetzungsprodukten war XIV nachweisbar.

Neben diesen normalen Prozessen fand aber in weitgehendem Maße die Bildung von [α -Cyan- β , β -dimethyl-acrylyl]-cyan-essigester (XV) statt. Für die Entstehung dieses Stoffes kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Es könnte nämlich z. B. Kondensation des Typs XIII mit einem Molekül Cyan-essigester und Elimination von Aceton stattgefunden haben:



Obwohl ein solcher Vorgang naheliegend ist¹⁾, dürfte er doch nicht zutreffend sein. So mißlang seine experimentelle Durchführung. Außerdem wäre wohl auch wenigstens geringe Bildung von Isopropyliden-cyanessigester und damit zusammenhängend Entstehung von Stoffen der Art XII zu erwarten. Dies ist aber nicht der Fall.

Wahrscheinlicher ist deshalb, daß in ähnlicher Weise, wie von E. Knoevenagel²⁾ für Kondensation von Mesityloxyd und Cyan-essigsäure in Gegenwart von Salzen der Amine angenommen ist, primär ein Produkt XVI entsteht, das durch Kondensation mit einem weiteren Molekül Cyan-essigester und Abspaltung von Aceton XV ergibt:

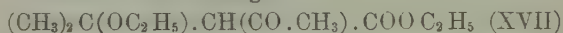


Im Anschluß an die eben gemachten Mitteilungen seien einige Bemerkungen über die Reaktion zwischen Ketonen und Diacylmethanen gestattet. Die leicht erfolgende Kondensation eines Aldehyds mit

¹⁾ Namentlich im Hinblick auf die Verdrängung des Acetessigester- bzw. Malonesterrestes durch Cyan-essigester.

²⁾ D. R.-P. 162281. — C. 1905, II, 726.

einem Diacyl-methan liefert bekanntlich neben $R \cdot CH : C(ac)_2$ auch die Verbindungen $R \cdot CH[CH(ac)_2]_2$. Analoges ist bei Ersatz der Aldehyde durch Aceton (andere Ketone sind kaum untersucht) nur in sehr geringem Maße der Fall¹⁾. Zwecks Gewinnung von Verbindungen $RR' C[CH(ac)_2]_2$ müssen deshalb im allgemeinen andere Wege eingeschlagen werden. Außer der Anlagerung von Diacyl-methan an die entsprechende Verbindung vom Typ II scheint noch eine Umsetzung von Chlor-acetol $(CH_3)_2 CCl_2$ mit den Natrium-diacylmethanen möglich. Freilich sind auf dieser Basis angestellte Versuche zur Gewinnung des Isopropyliden-di-malonesters gescheitert²⁾. Eigene Versuche haben zu keinem besseren Ergebnis geführt. Auch mit Natrium-cyanessigester konnte keine Reaktion erhalten werden. Wohl aber gelang es, Chloracetol mit Natrium-acetessigester zu kombinieren. Hierbei entstand, allerdings neben sehr viel Harz, eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz vom Schmp. 61° , die ihrer Bildungsweise und Zusammensetzung zufolge wohl nur [Äthoxy-isopropyl]-acetessigester (XVII) sein kann³⁾. Die Umsetzung ist also auch in diesem Fall nicht in der gewünschten Weise erfolgt.



Hinsichtlich der Bildung der Produkte II ist zu bemerken, daß sie nur unter dem Zwange von Kondensationsmitteln erfolgt. Als solche sind benutzt Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Chlorzink (Isopropyliden-malonester⁴⁾), Chlorwasserstoff (Isopropyliden-acetessigester⁵⁾) und Diäthylamin (Isopropyliden-cyan-essigester⁶⁾). Weiter-

¹⁾ Vergl. W. Trevor Lawrence, P. Ch. S. **15**, 62; C. **1899**, I, 921 für Bildung von Isopropyliden-dimalonester und G. Komppa, B. **33**, 3530 [1900] für die von Isopropyliden-dicyanessigester.

²⁾ K. Auwers, B. **28**, 1130 [1895].

³⁾ G. Merling und R. Welde, A. **366**, 135 f. [1909], beschreiben den Äthoxyisopropyl-acetessigester als unbeständiges Öl. Die Art der Entstehung ihrer Verbindung durch Addition von Alkoholat an Isopropyliden-acetessigester in Äther und nachfolgende Behandlung mit Kohlensäure läßt aber den Schluß zu, daß es sich um ein andersartig gebautes Produkt handelt. Ob die Anlagerung des Äthylats an die Doppelbindung des Esters so leicht erfolgt, wie aus dem Verlauf der Reaktion geschlossen werden müßte, erscheint nämlich im Hinblick auf die relative Beständigkeit des Esters gegen Ozon (vergl. Experimentelles B, 1) immerhin fraglich.

⁴⁾ A. Meyenberg, B. **28**, 785 [1895]; W. Trevor Lawrence, P. Ch. S. **15**, 62; C. **1899**, I, 921; A. Koetz, A. Kempe und J. Sielisch, J. pr. [2] **75**, 498 [1907].

⁵⁾ H. Pauly, B. **30**, 481 [1897]; D. R.-P. 148080; G. Merling und R. Welde, A. **366**, 141 [1909].

⁶⁾ G. Komppa, B. **33**, 3530 [1900].

hin sind Salze des Ammoniums und der primären und sekundären Basen empfohlen¹⁾. Da die Ausbeuten an den Kondensationsprodukten des Acetons mit Diacyl-methanen zum Teil sehr zu wünschen übrig lassen, sind Versuche mit anderen Kondensationsmitteln angestellt, als bisher für die betreffende Kombination benutzt sind. Dabei hat sich aber gezeigt, daß jede Reaktion im allgemeinen nur unter dem Einfluß eines bestimmten Kondensationsmittels statthabte. So versagten bei der Darstellung von Isopropyliden-malonester außer Essigsäureanhydrid und Chlorzink Methylamin-, Anilin- und Piperidin-chlorhydrat, sowie Chlorzink-Anilin völlig. Bei der Gewinnung von Isopropyliden-acetessigester konnte Chlorwasserstoff ebenfalls nicht substituiert werden. So wurde die Reaktion wohl auch durch konzentrierte Schwefelsäure herbeigeführt, aber sie war von Nebenreaktionen derart begleitet, daß kein Isopropyliden-Derivat erhalten wurde. Ursache für die günstige Wirkung allein des Chlórwasserstoffes²⁾ ist dessen Schutzwirkung, welche er durch Anlagerung an gebildeten Isopropylidenester ausübt. Aus diesem Grunde versagte auch Essigsäureanhydrid mit und ohne Chlorzink; ferner erwiesen sich Anilin-chlorhydrat und Chlorzink-Anilin als unbrauchbar. Hingegen sind bei der Darstellung von Isopropyliden-cyan-essigester Methylamin-chlorhydrat und noch mehr Chlorzink-Anilin dem Diäthylamin weit überlegen. Auffallend ist aber wieder das völlige Versagen von Piperidin-chlorhydrat, obwohl dieses nach E. Knoevenagel Aceton und Cyan-essigsäure zu Isopropyliden-cyan-essigsäure vereinigen soll, was uns allerdings nicht gelang. Chlorzink-Anilin erwies sich auch brauchbar zur Kondensation von Methyläthyl-keton und Acetophenon mit Cyan-essigester. Weniger günstig verlief ein Ansatz mit Diäthylketon.

Zur Durchführung der vorliegenden Arbeit sind zum Teil Mittel der Albrecht-Stiftung an der Universität Leipzig benutzt worden, für deren Gewährung auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Experimentelles.

A. Versuche mit Isopropyliden-malonester.

1. Darstellung von Isopropyliden-malonester.

Zwecks Darstellung des Esters wurden in Anlehnung an die Vorschrift von A. Meyenberg³⁾ 250 g Malonester, 90 g Aceton, 160 g Essigsäureanhydrid und 25—30 g Chlorzink (frisch geschmolzen)

¹⁾ E. Knoevenagel, D. R.-P. 162281; C. 1905, II, 726.

²⁾ Vielleicht ist Bromwasserstoff allein oder in Mischung mit Chlorwasserstoff brauchbar.

³⁾ B. 28, 785 [1895].

18—20 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Beim Aufarbeiten wurden etwa 120 g Isopropyliden-Verbindung (Sdp. 110—112°, 10 mm) erhalten, was 39 % der Theorie entspricht. Der wiedergewonnene Malonester wurde zu neuem Ansatz benutzt und konnte fast völlig umgewandelt werden. Die Anwendung von Druck, wodurch A. Koetz, A. Kempe und J. Sielisch¹⁾ die von A. Meyenberg ermittelte Ausbeute von 22 % auf 40 % steigern konnten, erwies sich als unnötig.

Versuche mit anderen Kondensationsmitteln hatten ein negatives Ergebnis.

Über die Eigenschaften des Esters sei in Ergänzung früherer Angaben Folgendes mitgeteilt:

Bei Behandlung mit Ozon (7%, 3 l in 1 Stunde) in Tetrachlorkohlenstoff bei -15° erfolgte von Anfang an nur sehr unvollständige Anlagerung. Nach 5 Stunden war noch fast aller Ester erhalten. Das nach dem Abblasen des Tetrachlorkohlenstoffs verbleibende Öl löste sich nur zum geringen Teil beim Stehen mit Wasser. In der wäßrigen Zersetzungsflüssigkeit fanden sich Aceton (Proben mit Nitroprussidnatrium und alkalischer Jodlösung positiv), sowie wahrscheinlich Mesoxalester (Reduktion ammoniakalischer Silberlösung, keine Rötung fuchsin-schwelliger Säure und keine Reduktion Fehling'scher Lösung). Formaldehyd war nicht vorhanden. Das rückständige Öl enthielt keinen Acetmalonester und stellte reinen Isopropyliden-malonester dar. Es sind also nur die normalen Spaltprodukte nachweisbar gewesen.

Mit Anilin reagierte Isopropyliden-malonester erst beim längeren Erhitzen. Erhalten wurde Malonsäure-dianilid, $\text{CH}_2(\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Weiße Nadelchen, Schmp. 226° 2).

0.1230 g Subst.: 0.3188 g CO_2 , 0.0642 g H_2O . — 0.1205 g Subst.: 11.8 ccm N (16° , 746 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 70.86, H 5.51, N 11.02.

Gef. » 70.68, » 5.79, » 11.15.

2. Isopropyliden-malonester und Acetessigester.

Ein Gemisch von 2 Mol. Natrium-acetessigester und 1 Mol. Isopropyliden-malonester in absolutem Alkohol, dem etwas Äther zugesetzt war, reagierte beim Erhitzen unter Druck (etwa 600 mm Hg) unter Gelb- bis Braunfärbung und Abscheidung von Salzen. Nach etwa 20 Stunden wurde mit Wasser versetzt und direkt ausgeäthert (A). Die wäßrige Flüssigkeit wurde dann angesäuert und das ab-

¹⁾ J. pr. [2] **75**, 498 [1907].

²⁾ Beilstein, II, 412, II*, 210.

geschiedene Öl ebenfalls mit Äther aufgenommen (B)¹⁾. Ätherauszug A enthielt nur geringe Mengen Isoäthyliden-Verbindung. B hingegen lieferte einen dickflüssigen, braunroten Rückstand. Beim Versuch, ihn zu destillieren, erfolgte bei etwa 180° unter 10 mm Druck eine lebhaft Alkoholabspaltung, worauf ein schwach gelbliches, stark lichtbrechendes Öl von großer Zähigkeit überging. Dieses Produkt wurde nochmals destilliert und zeigte ohne begleitende Zersetzungserscheinungen den Sdp. 190—195° bei 10 mm.

Die Reaktionskomponenten waren auch in Abwesenheit von Alkohol unter Benutzung von Äther als Verdünnungsmittel zu vereinigen. Hingegen scheint Diäthylamin die alkoholische Mischung von Isoäthyliden-malonester und Acetessigester nicht zu verändern.

Das dicke braunrote Öl wurde nicht analysiert, da seine Reinheit nicht genügte. Es gab eine starke Rottfärbung mit Eisenchlorid. Beim Kochen mit Baryt entstand in guter Ausbeute Dimethyl-hydroresorcin vom Schmp. 150°. Die Identität wurde durch Mischprobe festgestellt. Danach dürfte das Öl α -Acetyl- β,β -dimethyl-propant-tricarbonsäureester sein (Formel III).

Das destillierte gelbe Öl erwies sich als 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-cyclohexan-2.6-dicarbonsäureester (Formel IV).

0.2165 g Subst.: 0.4660 g CO₂, 0.1440 g H₂O. — 0.2860 g Subst.: 0.6145 g CO₂, 0.1850 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₆. Ber. C 59.15, H 7.04.

Gef. » 58.70, 58.59, » 7.39, 7.18.

Die Substanz IV gab bei der Verseifung mit Baryt ebenfalls Dimethyl-hydroresorcin. Mit Eisenchlorid lieferte sie nur in wäßrig-alkoholischer Lösung eine Rötung. Dies Verhalten entspricht dem des Dimethyl-hydroresorcins und deutet auf geringe Neigung zur Enolisation²⁾.

Bei Versuchen zur Gewinnung von Derivaten erwies sich III reaktionsfähiger als IV. Mit Phenylhydrazin reagierten beide; hingegen konnten mittels Semicarbazids oder Hydroxylamins nur mit III Produkte gewonnen werden, welche aber denen der Substanz IV insofern entsprechen, als jedesmal Übergang von III in IV erfolgt ist.

a) Einwirkung von Phenylhydrazin. Eine Mischung von III oder IV mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin (>2 Mol) in Eisessig blieb

¹⁾ In dieser Art ist auch bei anderen Versuchen verfahren worden. Die Ätherauszüge A und B sind im Folgenden als »alkalischer« und »saurer« bezeichnet.

²⁾ Vergl. hierzu die Ausführungen von G. Merling, B. **38**, 979 f. [1905], über die Konstitution der Cyclohexenole.

2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Beim Eingießen in Wasser schied sich ein rotes Öl ab, das isoliert, mit Wasser gewaschen und dann in Alkohol aufgenommen wurde. Eingießen dieser Lösung in viel kaltes Wasser lieferte eine scharlachrote Trübung, die sich sehr allmählich in Form eines lockeren Pulvers absetzte. Nach dem Waschen und Trocknen konnte dieses durch Behandlung mit Äther von einem roten Begleiter befreit werden.

Das schließlich erhaltliche Produkt war nur noch schwach gelblich und zeigte den Schmp. 183–184°. Löslich in Alkohol. Die Lösung zeigte kaum Färbung mit Eisenchlorid. Hingegen gab die farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit einer Spur Eisenchlorid prachtvolle Blaufärbung. Die Substanz ist als Monophenylhydrazon der Verbindung IV anzusprechen. Der rote Begleiter ist vielleicht das Bisphenylhydrazon.

0.1240 g Sbst.: 0.2905 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 9.3 ccm N (25°, 758 mm). — 0.1200 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 756 mm).

C₂₀H₂₆O₅N₂. Ber. C 64.17, H 6.95, N 7.48.

Gef. » 63.89, » 7.29, » 7.88, 7.87.

b) Einwirkung von Semicarbazid. Eine Umsetzung des destillierten Öles IV gelang auch bei Anwendung überschüssigen Semicarbazidacetats in monatelanger Versuchsdauer nicht. Hingegen gaben Ansätze mit dem Produkt III schon nach kurzem Stehen der alkoholisch-wäßrigen Versuchslösung Abscheidungen von weißen Kristallen. Diese wurden abgesaugt und mit heißem Alkohol behandelt, wobei ein bei 248° schmelzendes Produkt ungelöst blieb. Aus dem Alkohol resultierten beim Verdünnen mit Wasser feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 216°. Beide Stoffe zeigten keine Eisenchloridreaktion. Sie erwiesen sich als Di-semicarbazon (Substanz vom Schmp. 216°) bzw. als Di-semicarbazid-di-semicarbazon (Substanz vom Schmp. 248°) der Verbindung IV.

Substanz vom Schmp. 216°.

0.1056 g Sbst.: 0.1845 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 0.1998 g CO₂, 0.0681 g H₂O. — 0.1295 g Sbst.: 25.0 ccm N (26°, 746 mm).

C₁₆H₂₆O₆N₆. Ber. C 48.24, H 6.53, N 21.10.

Gef. » 47.65, 48.22, » 6.96, 6.69, » 20.90.

Substanz vom Schmp. 248°.

0.0925 g Sbst.: 0.1235 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 0.1372 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.0728 g Sbst.: 23.6 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₄H₂₄O₆N₁₂. Ber. C 36.84, H 5.26, N 36.84.

Gef. » 36.41, 36.68, » 5.44, 5.65, » 36.85.

c) Einwirkung von Hydroxylamin. Während das Öl IV sich in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Hydroxylamin nicht vereinigen ließ, hinterblieb beim Eindunsten der Ansätze mit dem Stoff

III ein Rückstand, der beim monatelangen Stehen fest wurde. Nach Waschen mit Wasser und Abpressen auf Ton wurde mit verdünnter Natronlauge extrahiert und nach Filtration mit Säure gefällt. Es fielen schwach orange gefärbte Kryställchen, die bei 195° schmolzen (Zersetzung) und mit Eisenchlorid in Alkohol Dunkelfärbung gaben. Das Natriumsalz des Stoffes war gelb. Es handelte sich um das Bis-isoxazon der Substanz IV. Die Verbindung ist ein Beispiel einer interessanten Ringverknüpfung.

0.1025 g Sbst.: 0.2015 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 743 mm).

C₁₀H₁₀O₄N₂. Ber. C 54.05, H 4.51, N 12.61.

Gef. » 53.61, » 4.71, » 12.86.

Versuche zur Reduktion des Stoffes IV sind noch nicht abgeschlossen.

3. Isopropyliden-malonester und Cyan-aceton.

10 g Isopropyliden-malonester wurden mit 8.3 g α -Methyl-isoxazol¹⁾ und einer Auflösung von 2.3 g Natrium in 75 ccm absolutem Alkohol nach Zugabe von etwas Äther etwa 16 Stunden auf 60° erhitzt, wobei ein Druck von 600 mm Hg erzielt wurde. Unter Gelbbraunfärbung und Abscheiden einer Gallerte trat Reaktion ein. Die alkalische Ausschüttelung lieferte nur etwas Isopropyliden-malonester, der saure Ätherauszug hingegen enthielt ein, allerdings schwierig, bei 190—200° (18 mm) unter vorheriger Alkoholabspaltung destillierendes Öl von sehr dickflüssiger Beschaffenheit. Verseifung dieses Produktes mit Baryt führte zu Dimethyl-hydroresorcin. Eisenchlorid bewirkte Rotfärbung. Es lag 1.1-Dimethyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester vor (Formel VI), der aus γ -Acetyl- γ -cyan- β , β -dimethyl-propan- α , α -dicarbonsäureester (Formel V) durch Alkoholabspaltung entstanden sein dürfte. Derivate der Verbindung sind noch nicht dargestellt.

0.1520 g Sbst.: 0.3445 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1550 g Sbst.: 8.1 ccm N (19°, 753 mm). — 0.1710 g Sbst.: 9.1 ccm N (18.5°, 749 mm).

C₁₃H₁₅O₄N. Ber. C 60.76, H 6.33, N 5.91.

Gef. » 61.81, » 6.62, » 5.92, 6.01.

4. Isopropyliden-malonester und Acetyl-aceton.

Versuche zur Vereinigung von Isopropyliden-malonester und Natrium-acetylaceton in Äther unter Druck scheiterten. Auch beim Ar-

¹⁾ Über die Beziehungen zwischen α -Methyl-isoxazol und Cyan-aceton vergl. L. Claisen, B. 42, 59 [1909].

beiten in absolutem Alkohol gelang trotz mehrtägigen Erhitzens unter Druck die Herbeiführung der beabsichtigten Reaktion nicht. Es wurde indes beim Aufarbeiten der alkalischen Ätherausschüttelung in geringer Menge ein bei 103—105° (18 mm) siedendes, stark lichtbrechendes Öl von eigenartig süßlichem Geruch erhalten. Es war unlöslich in Natronlauge, zeigte ganz schwache Eisenchloridreaktion, besaß keinerlei Ketoneigenschaften, entfärbte Permanganat und reagierte mit Brom. Es dürfte sich um den 2.4-Dimethyl-cyclobuten-1-carbonsäureester (Formel XI) handeln. Die Analysen beziehen sich auf Präparate verschiedener Ansätze.

0.2475 g Sbst.: 0.6365 g CO₂, 0.2150 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 0.3530 g CO₂, 0.1200 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 0.4290 g CO₂, 0.1480 g H₂O. — 0.1643 g Sbst.: 0.4195 g CO₂, 0.1400 g H₂O.

C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.13,

H 9.09.

Gef. » 70.14, 70.67, 70.06, 69.63, » 9.65, 9.76, 9.85, 9.46.

Bromierung des Esters in Alkohol lieferte einen Monobromester, C₉H₁₃O₂Br, der sehr wahrscheinlich Brom in 1-Stellung enthält. Sdp. >140° (10 mm) unter teilweiser Zersetzung.

0.1360 g Sbst.: 0.1110 g AgBr. — 0.1270 g Sbst.: 0.0960 g AgBr.

C₉H₁₃O₂Br. Ber. Br 34.33. Gef. Br 34.73, 32.16.

Verseifen des Esters XI mit Baryt lieferte die Säure C₇H₁₀O₂, welche aus Äther in Form von bei 94° schmelzenden Krystallen erschien. Sie war schwer löslich in Wasser, entfärbte Permanganat und reagierte mit Brom.

0.2020 g Sbst.: 0.4970 g CO₂, 0.1605 g H₂O. — 0.1898 g Sbst.: 0.4685 g CO₂, 0.1480 g H₂O.

C₇H₁₀O₂. Ber. C 66.67,

H 7.94.

Gef. » 67.10, 67.32, » 8.82, 8.66.

5. Isopropyliden-malonester und Cyan-essigsäure-äthylester.

Eine Vereinigung von Isopropyliden-malonester und Natrium-cyanessigester zum α-Cyan-β,β dimethyl-propan-tricarbonsäureester, C₂H₅ OOC.(CN)HC.C(CH₃)₂.CH(COO C₂H₅)₂, gelang nicht. Im alkalischen Ätherauszug fand sich meist nichts vor. Aus der sauren Ausschüttelung hingegen konnte durch Vakuumdestillation stets Malonester erhalten werden. Im Kolben blieb eine nicht destillierbare Masse. Sie erstarrte bald und ließ sich durch Lösen in Alkohol und Eintragen in Wasser reinigen.

Es handelte sich um das Produkt vom Schmp. 135°, das auch durch Einwirkung von Alkoholat auf Isopropyliden-cyan-essigsäure-äthylester gewonnen wird. Vergl. C. 1.

Um über die beobachtete Verdrängung eines Diacyl-methans durch ein anderes weitere Aufklärung zu erlangen, wurden

Benzal-malonester und Cyan-essigester

mit einander kombiniert. Während in Gegenwart von Äthylat scheinbar lediglich normale Addition erfolgt, konnte der beabsichtigte Effekt unter dem Einfluß von Diäthylamin ($\frac{1}{20}$ Mol) in Alkohol bei Zimmertemperatur leicht erreicht werden. Der betreffende Ansatz zeigte beim Stehen eine zunehmende Verdickung. Beim Aufarbeiten am vierten Tage lieferte er bei 10 mm Druck bis etwa 90° einen Vorlauf. Alsdann stieg das Thermometer schnell, worauf zwischen 180—190° eine ziemliche Menge Öl überging, das bald Krystalle abzusetzen begann und schließlich fast völlig erstarrte. Außerdem wurde noch ein von 220—225° destillierender Anteil aufgefangen, der auch beim Abkühlen nicht fest wurde.

Die erstarrte Fraktion 180—190° wurde abgepreßt und die erhaltenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Sie hatten den Schmp. 51° und erwiesen sich mit einem nach J. T. Carrick¹⁾ dargestellten Präparat von α -Cyan-zimtsäureester identisch.

Das außerdem erhaltene, hochsiedende Öl scheint das normale Additionsprodukt zu sein. Es wurde nicht näher untersucht.

Bemerkt sei schließlich, daß sich Isopropyliden-malonester und Cyan-essigester auch durch Diäthylamin unter verschiedenen Bedingungen nicht vereinigen ließen. Auch die Substanz vom Schmp. 135° wurde bei diesen Versuchen nicht erhalten.

B. Versuche mit Isopropyliden-acetessigester.

1. Darstellung des Isopropyliden-acetessigesters.

Zur Gewinnung des Isopropyliden-acetessigesters wurde nach der von H. Pauly²⁾ gegebenen Vorschrift verfahren.

Als zweckmäßig wurde indes empfunden, das von Pauly wie auch von Merling und Welde zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Isopropyliden-acetessigester-Hydrochlorid benutzte Chinolin durch Diäthylanilin³⁾ zu ersetzen. Denn alsdann wurde die lästige Abscheidung eines auch in der Hitze festen Salzes vermieden. Die Ausbeute wurde hierdurch nicht beeinflusst. Versuche mit anderen Kondensationsmitteln scheiterten.

Der frisch destillierte Ester zeigte stets eine schwache Rotfärbung mit Eisenchlorid. Ozon spaltete nur schwierig. Als Spaltstücke

¹⁾ J. pr. [2] 45, 501 [1892].

²⁾ B. 30, 481 [1897]. Der von G. Merling und R. Welde, A. 366, 131 [1909] empfohlene Ansatz kommt nur für technische Zwecke in Betracht.

³⁾ Vergl. hierzu M. Weinig, A. 280, 253 [1894].

waren Aceton und Diketobuttersäureester¹⁾ nachweisbar. Formaldehyd und Acetyl-acetessigester, die Zerfallsprodukte eines gemäß $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:CH}_2) \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ gebauten Esters, fehlten.

2. Isopropyliden-acetessigester und Malonester.

Die Reaktion verlief in genau der gleichen Weise wie für die Kombination Isopropyliden-malonester und Acetessigester (A, 2) beschrieben ist.* Auch hier war eine Vereinigung der Komponenten durch Diäthylamin nicht zu erreichen.

3. Isopropyliden-acetessigester und Cyan-aceton.

Es trat keine Reaktion ein.

4. Isopropyliden-acetessigester und Acetyl-aceton.

Trotz langer Versuchsdauer und Anwendung von Drucken über eine Atmosphäre war weder in Alkohol noch in Äther Umsetzung zu erzwingen.

5. Isopropyliden-acetessigester und Cyan-essigsäureester.

Die Reaktion zwischen Isopropyliden-acetessigester und Cyan-essigsäure-äthylester führte in Gegenwart der berechneten Menge Natriumäthylat lediglich zum Produkt vom Schmp. 135° (vergl. C, 1). Mit Cyan-essigsäure-methylester entstand die bei 178° schmelzende Verbindung, welche aus Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester durch Alkoholat erzeugt wird (vergl. D, 1). Die sauren Ätherausschüttelungen enthielten reichliche Mengen abgespaltenen Acetessigesters. Eine Zusammenlagerung der Komponenten durch Diäthylamin gelang nicht.

C. Versuche mit Isopropyliden-cyan-essigsäure-äthylester.

1. Darstellung des Isopropyliden-cyan-essigsäure-äthylesters.

G. Komppa²⁾ vermochte Aceton und Cyan-essigsäure-äthylester mittels Diäthylamins nur zu etwa 8% zum Isopropylidenderivat umzusetzen. Unter Benutzung von Methylamin-chlorhydrat ($\frac{1}{5}$ Mol) stieg die Ausbeute auf etwa 25%. Chlorzink-Anilin ($\frac{1}{5}$ Mol) erhöhte sie sogar auf über 40%. Zur Herbeiführung der Reaktion im angegebenen Umfang genügte etwa 8-stündiges Kochen der Reaktionsmischung auf dem Wasserbad. Das Aceton wurde hierbei im Überschuß (2—3 Mol) angewandt. Der beim Aufarbeiten wieder-

¹⁾ Vergl. über den Nachweis J. Scheiber und P. Herold, A. 405, 323 [1914].

²⁾ B. 33, 3530 [1900].

gewonnene Cyanessigester eignete sich zu einer neuen Kondensation. Über den Arbeitsmodus vergl. D, 1. Piperidin-chlorhydrat bewirkte keine Reaktion.

Über die Eigenschaften des Esters ist noch wenig bekannt. Komppa stellte Indifferenz gegen Brom und Oxydierbarkeit durch Permanganat fest. Versuche zur Überführung in Dimethyl-acrylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{COOH}$, gelangen nicht.

Mit Eisenchlorid gaben alkoholische Lösungen des Esters eine dunkelgrüne Färbung. Obwohl dies auf Fähigkeit zur Ausbildung des Komplexes $\text{CH}_3.\text{C}:(\text{CH}_2).\text{CH}(\text{CN}).\text{COO C}_2\text{H}_5^1)$ hindeutet, konnten bei der unter analogen Bedingungen wie beim Isopropyliden-malonester ausgeführten Ozonspaltung weder Formaldehyd noch Acetylcyanessigester aufgefunden werden. Sicher gelang hingegen der Nachweis von Aceton. Außerdem war eine Substanz entstanden, welche Fehlingsche Lösung nicht reduzierte, mit fuchsinschweflicher Säure keine Rötung gab und ammoniakalische Silberlösung sofort schon in der Kälte zersetzte. Es dürfte sich um das Halbnitril des Mesoxalsters, $\text{CN}.\text{CO}.\text{COO C}_2\text{H}_5$, handeln. Bemerkt sei, daß die Anlageung des Ozons nur sehr langsam erfolgte. Kochen des Esters mit Baryt lieferte Malonsäure, deren Bariumsalz isoliert wurde. Zur Analyse wurde es entwässert.

0.1615 g Sbst.: 0.1475 g BaSO_4 . — 0.1512 g Sbst.: 0.1372 g BaSO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba}$. Ber. Ba 57.32. Gef. Ba 53.70, 53.36.

Beim Zerlegen des Salzes mit Säure wurde Malonsäure erhalten, Schmp. 132° .

0.1995 g Sbst.: 0.2515 g CO_2 , 0.0740 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$. Ber. C 34.61, H 3.85.

Gef. » 34.37, » 4.17.

Anilin war mit dem Ester auch beim Erhitzen auf 140° nicht umzusetzen.

Zwecks jeventueller Gewinnung von Isopropyliden-cyan-essigsäure (Schmp. 128° nach E. Knoevenagel)²⁾ wurde die Umsetzung mit Kaliumalkoholat³⁾ ausgeführt.

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Esters (1 Mol) mit dem Alkoholat (2—3 Mol) erfolgte unter Gelbfärbung und Erwärmung Reaktion. Nach mehrstündigem Stehen wurde in viel Wasser eingegossen, dem eine genügende Menge Schwefelsäure zugesetzt war. Es erfolgte Abscheidung einer in glänzenden Blättchen erscheinenden Substanz, die durch Lösen in Alkohol und Verdünnen dieser Lösung mit Wasser umkristallisiert wurde. Schmp. 135° unter Zersetzung.

¹⁾ Vielleicht auch auf Bildung von $\text{CH}_3.\text{C}:(\text{CH}_2).\text{C}:(\text{C}:\text{NH}).\text{COOR}?$

²⁾ D. R.-P. 162281; C. 1905, II, 726.

³⁾ Natriumalkoholat wirkte analog.

Es handelte sich um den schon unter A, 5 und B, 5 erwähnten Stoff $C_{13}H_{14}O_3N_2$; es war also weder Isopropyliden-cyan-essigsäure noch Dimethyl-acrylsäure entstanden.

0.1955 g Sbst.: 0.4525 g CO_2 , 0.1080 g H_2O . — 0.1695 g Sbst.: 0.3960 g CO_2 , 0.0920 g H_2O . — 0.1125 g Sbst.: 0.2620 g CO_2 , 0.0631 g H_2O . — 0.1308 g Sbst.: 0.3033 g CO_2 , 0.0707 g H_2O . — 0.1415 g Sbst.: 14.5 ccm N (14.5°, 751 mm). — 0.1400 g Sbst.: 14.0 ccm N (16°, 745 mm). — 0.1165 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1645 g Sbst.: 17.5 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 63.41,

H 5.69,

Gef. 1) » 63.12, 63.71, 63.51, 63.24, » 6.13, 6.03, 6.23, 6.05,

Ber. N 11.38.

» » 11.82, 11.36, 11.76, 11.79.

Molekulargewichtsbestimmung. Eisessig = 21.1 g, $K = 39$, kryoskopisch. 0.1454 g Sbst.: $A_T = 0.108^\circ$. — 0.2203 g Sbst.: $A_T = 0.167^\circ$.

$C_{13}H_{14}O_3N_2$. Ber. M 246. Gef. M 244, 247.

Die Substanz erwies sich als leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform. Sie zersetzte Alkalicarbonat unter Bildung einer gelben Lösung, aus der sie durch Mineralsäure wieder abgeschieden werden konnte. Mit alkoholischem Eisenchlorid trat erst grüne, dann rote Färbung ein. Beim Schmelzen bildete sich ein intensiv rot gefärbtes Harz unter Aufschäumen. Beim Aufbewahren wurde langsam Blausäure abgespalten. Hierbei ging die anfangs rein weiße Farbe der Präparate in gelb über. Mit Phenylhydrazin erfolgte zwar Umsetzung; die entstandene Verbindung blieb aber unter den mannigfachsten Bedingungen amorph und verharzte sofort beim Zusammenbringen mit Alkohol oder Äther; auch durch Umfällen der Lösung in Eisessig war keine Reinigung möglich. Bei der Oxydation mit Permanganat wurde Blausäure abgespalten. Beim Aufarbeiten resultierten ölige Rückstände, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten. Ebenso wenig waren die Versuche zur Erlangung eines krystallisierenden Verseifungsproduktes von Erfolg begleitet. Beim Kochen mit Baryt fand Ammoniakentwicklung statt. Unter gleichzeitiger Abscheidung von Bariumcarbonat hellte sich die anfangs orangegelbe Lösung allmählich auf. Nebenher entstand aber reichlich Harz. Beim Verseifen mit Schwefelsäure war der Erfolg noch ungünstiger.

Einigen Erfolg hatten die Versuche zur Umsetzung mit Semicarbazid. Beim Stehen einer wäbrig-alkoholischen Lösung der Komponenten erfolgte innerhalb etwa zwei Tagen intensive Rotfärbung, der sich allmählich unter gleichzeitiger reichlicher Abspaltung von Blausäure eine schöne Fluorescenz zugesellte. Nach längerer Zeit begann dann die Abscheidung einer gelben

1) Die Analysen sind mit Präparaten verschiedener Ansätze ausgeführt.

Substanz, deren Menge zwar dauernd zunahm, aber doch stets nur sehr gering blieb. Dieses Produkt, das durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden konnte, zeigte direkt den Schmp. 217—218°. Es erwies sich als schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Aus heißem Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser konnte es umkrystallisiert werden. Hierbei sank der Schmelzpunkt auf etwa (unscharf) 195°. Die Verbindung gab eine schwache Eisenchloridreaktion und zersetzte Alkalicarbonat, wobei sie mit gelber Farbe in Lösung ging. Beim Fällern dieser Lösung kam die Substanz mit dem unscharfen Schmp. 195° wieder heraus, doch blieb die Flüssigkeit gelb.

Den Analysen zufolge handelte es sich um ein Gemisch zweier Stoffe, die wegen ähnlicher Eigenschaften bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht zu trennen sind. Wahrscheinlich hat sich das Semicarbazid (CH_5ON_3) an die Substanz $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ angelagert. Die Hydrazigruppe hat dann durch Übergang in den Azokomplex 2 H abgegeben. Gleichzeitig sind 1 bzw. 2 Mol Blausäure abgespalten, so daß ein Gemisch von $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ gebildet ist:

0.1045 g Sbst.: 0.2074 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1009 g Sbst.: 16.4 ccm N (21°, 742 mm). — 0.0920 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 755 mm). — 0.0800 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 761 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 53.43, H 5.48, N 19.18.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. » » 54.34, » 5.66, » 15.85.

Gef. » 54.13, » 5.80, » 18.00, 17.98, 17.79.

Im übrigen sei auf die Befunde bei der Umsetzung von Isopropyliden-cyanessigsäure-methylester mit Semicarbazid hingewiesen (vergl. D, 1).

2.—4. Isopropyliden-cyan-essigsäure-äthylester und Malonester, Acetessigester oder Cyan-essigsäure-äthylester.

Sämtliche Versuche zur Anlagerung der Natriumverbindungen von Malonester, Acetessigester oder Cyan-essigester schlugen fehl. Als einziges Reaktionsprodukt entstand die unter C 1 beschriebene Verbindung vom Schmp. 135°.

Benutzung von Diäthylamin als Katalysator hatte gleichfalls keinen Erfolg. Nur beim Cyanessigester sind Anzeichen einer eintretenden Reaktion zu bemerken gewesen¹⁾.

D. Versuche mit Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester.

1. Darstellung des Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylesters.

Aceton (2—3 Mol) und Cyan-essigsäure-methylester (1 Mol) vereinigten sich beim 8-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbad in Gegenwart frisch bereiteter, trocknen Chlorzink-Anilins ($\frac{1}{5}$ Mol). Nach dem Erkalten wurde ab-

¹⁾ Vergl. G. Komppa, B. 33, 3530 [1900].

filtriert, mit ziemlich viel Äther nachgewaschen und mit Wasser durchgeschüttelt. Die abgehobene ätherische Schicht wurde getrocknet, der Äther verdunstet und der Rückstand fraktioniert. Er lieferte etwa 60 % der in Arbeit genommenen Menge Cyan-essigsäure-methylester, der für einen neuen Ansatz benutzt werden konnte.

Außerdem resultierte eine von 90—105° (7 mm) siedende Fraktion, die bei nochmaliger Destillation ein stark lichtbrechendes Öl vom Sdp. 93—95° (7 mm) bzw. 104—105° (14 mm) ergab. Beim Abkühlen erstarrte dieses Produkt völlig zu Krystallen vom Schmp. 20—21°. Es handelte sich um den gesuchten Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester, der in seinen Eigenschaften dem Äthylester vollkommen entsprach. Ausbeute etwa 50 %.

0.1730 g Sbst.: 0.3835 g CO₂, 0.1058 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 16.5 ccm N (16°, 752 mm).

C₇H₉O₂N. Ber. C 60.43, H 6.47, N 10.07.

Gef. » 60.46, » 6.78, » 10.27.

Bei der Umsetzung mit Alkoholat entstand eine Substanz vom Schmp. 178°, die in ihrem Äußeren und in ihren Eigenschaften dem Produkt vom Schmp. 135° zum Verwechseln gleich. Als Zusammensetzung wurde die Formel C₁₂H₁₂O₃N₂ ermittelt.

0.1515 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0770 g H₂O. — 0.1255 g Sbst.: 0.2870 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 10.8 ccm N (15°, 760 mm). — 0.1295 g Sbst.: 13.7 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₂H₁₂O₃N₂. Ber. C 62.07, H 5.17, N 12.07.

Gef. » 62.11, 62.37, » 5.65, 5.62, » 12.58, 12.16.

Mol.-Gew.-Best. Eisessig = 21.1 g, K = 39, kryoskopisch.

0.1620 g Sbst.: $d = 0.1160^1$.

C₁₂H₁₂O₃N₂. Mol.-Gew. Ber. 232. Gef. 258.

Die Substanz war haltbarer als der Äthylester und ließ sich auch besser reinigen. Gleichwohl konnten auch bei ihr die bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin, bei der Oxydation und bei der Verseifung entstehenden Stoffe noch nicht gefaßt werden. Hingegen gestattete die unter gleichen äußeren Bedingungen, wie für den Äthylester beschrieben, ablaufende Umsetzung mit Semicarbazid, die Mischnatur der entstehenden gelben Substanz festzustellen, indem die nacheinander isolierten Abscheidungen des gleichen Ansatzes verschiedene und zwar steigende Werte für den Stickstoff ergaben. Die erst erhaltenen Anteile zeigten zudem höheren Schmelzpunkt (240°) als die späteren (206—220°). Eine Trennung war indes nicht möglich. Es handelte sich hier um die Produkte C₁₂H₁₄O₄N₄ und C₁₁H₁₃O₄N₃,

¹⁾ Infolge Schwerlöslichkeit der Substanz war nur diese eine Bestimmung möglich.

deren Bildung in analoger Weise erfolgt ist, wie beim Äthylester angedeutet.

0.1155 g Sbst.: 0.2200 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1568 g Sbst.: 0.2995 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.0860 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1280 g Sbst.: 20.7 ccm N (16°, 743 mm). — 0.0855 g Sbst.: 14.7 ccm N (20°, 744 mm).

C₁₂H₁₄O₄N₄. Ber. C 51.79, H 5.04, N 20.14.*

C₁₁H₁₃O₄N₃. » » 52.59, » 5.18, » 16.73.

Gef. » 51.94, 52.08, » 5.76, 5.38, » 17.00, 18.33, 19.15.

Die erste Kohlenstoff- und Wasserstoff- sowie Stickstoff-Bestimmung sind mit dem zuerst erhaltenen Stoff ausgeführt. Die zweite Kohlenstoff- und Wasserstoff- sowie Stickstoff-Bestimmung entsprechen der darauf erhaltenen Abscheidung und die dritte Stickstoff-Bestimmung betrifft die zuletzt gewonnenen Anteile. Es scheidet sich demnach die Substanz C₁₁H₁₃O₄N₃ schneller ab.

2. Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester und Acetessigester.

Versuche zur Anlagerung von Natrium-acetessigester an Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester lieferten lediglich die Substanz vom Schmp. 178°.

E. Versuche mit Isobutyliden-cyan-essigsäure-äthylester.

1. Darstellung des Isobutyliden-cyan-essigesters.

Methyl-äthyl-keton ¹⁾ und Cyan-essigester (Mol.-Verh. 2 : 1) wurden unter Zusatz von Chlorzink-Anilin (¹/₅ Mol) etwa 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt hatte den Sdp. 104—108° (8 mm). Es zeigte keine Eisenchloridreaktion. Trotzdem ein reines Präparat vorlag, erfolgte auch beim längeren Stehen in der Kälte kein Festwerden. Ausbeute etwa 30 %.

0.1555 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.1100 g H₂O. — 0.1370 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 756 mm).

C₉H₁₃O₂N. Ber. C 64.55, H 7.78, N 8.38.

Gef. » 64.19, » 7.86, » 8.55.

Der Isobutyliden-cyan-essigester (α-Cyan-β-methyl-β-äthyl-acrylsäureester) addierte kein Brom. Mit alkoholischem Kali erfolgte nicht die bei den Isopropyliden-cyan-essigestern beobachtete Umwandlung, sondern einfache Verseifung und Spaltung. Die hierbei entstehende Cyan-essigsäure wurde isoliert und durch Mischprobe identifiziert. (Schmelzpunkt der Mischung 64—66°.) Beim Kochen des Esters mit

¹⁾ Ein analog ausgeführter Versuch mit Diäthylketon lieferte nur wenig Kondensationsprodukt. Außerdem ließ es sich durch fraktionierte Destillation nur unvollkommen reinigen. Es kann aber gesagt werden, daß auch der α-Cyan-β,β-diäthyl-acrylsäureester, (C₂H₅)₂C:C(CN).COO C₂H₅, dem oben beschriebenen Produkt gleicht, also normales Verhalten zeigt.

Baryt schied sich malonsaures Barium ab. Das Salz wurde zur Analyse getrocknet.

0.1704 g Sbst.: 0.1595 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba}$. Ber. Ba 57.32. Gef. Ba 55.03.

2. Isobutyliden-cyan-essigester und Acetessigester.

Isobutyliden-cyanessigester (1 Mol) und Natrium-acetessigester (2 Mol) reagierten beim Erhitzen der alkoholischen Mischung innerhalb etwa 12 Stunden glatt miteinander. Die beim Aufarbeiten resultierende saure Ätherausschüttelung lieferte, neben Acetessigester, ein Öl vom Sdp. 165—175° (20 mm), welches den erwarteten 1-Methyl-1-äthyl-2-cyan-3,5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester (Formel VII) darstellte.

0.1865 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1565 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 746 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 5.57. Gef. N 5.89, 5.92.

Die Verbindung gab eine allmählich eintretende Rotbraunfärbung mit Eisenchlorid. Ein Semicarbazon ließ sich nicht darstellen.

F. Versuche mit Acetophenonyliden-cyan-essigester.

1. Darstellung des Acetophenonyliden-cyan-essigesters.

Acetophenon und Cyan-essigsäure-äthylester (Mol. Verh. 2:1) wurden mit $\frac{1}{5}$ Mol Chlorzink-Anilin 10—12 Stunden auf 130° erhitzt. Hierbei erfolgte in Ausbeute von etwa 30 % Kondensation zum Acetophenonyliden-cyan-essigester (α -Cyan- β -methyl- β -phenyl-acrylsäureester). Sdp. 157—158° (6 mm). Das wieder erhaltene Gemisch von Acetophenon und Cyan-essigester konnte zu einem neuen Ansatz benutzt werden. Der Ester erstarrte nicht und gab keine Färbung mit Eisenchlorid.

0.1625 g Sbst.: 0.4205 g CO_2 , 0.0906 g H_2O . — 0.1605 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 746 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 72.56, H 6.04, N 6.51.

Gef. » 72.08, » 6.19, » 6.54.

Alkoholisches Kali verseifte in der Kälte zur α -Cyan- β -methylzimtsäure. Weiße Nadeln, mäßig löslich in Wasser. Schmp. (wasserfrei) 173°¹⁾.

0.1265 g Sbst.: 0.3275 g CO_2 , 0.0600 g H_2O . — 0.1180 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 747 mm). — 0.1310 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 754 mm).

¹⁾ E. Knoevenagel, D. R.-P. 162281, C. 1950, II, 726, fand für ein Kondensationsprodukt von Acetophenon und Cyan-essigsäure Schmp. 136°. Es dürfte sich um die krystallwasserhaltige obige Säure handeln. Analysen fehlen.

$C_{11}H_9O_2N$. Ber. C 70.58, H 4.81, N 7.48.

Gef. » 70.61, » 5.27, » 7.01, 7.50.

Baryt spaltete den Ester. Nachweisbar waren Acetophenon und Malonsäure (Schmp. 131°).

2. Acetophenonyliden-cyan-essigester und Acetessigester.

Die Anlagerung von Natrium-acetessigester (2 Mol.) an Acetophenonyliden-cyan-essigester (1 Mol) erfolgte ohne Schwierigkeit beim 8—10-stündigen Kochen der alkoholischen Mischung. Im sauren Ätherauszug fand sich der erwartete 1-Methyl-1-phenyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester (Formel VIII). Sdp. 210—220° (17 mm). Gelbliches, stark lichtbrechendes Öl. Eisenchlorid erzeugte nur allmähliche Rotfärbung.

0.1120 g Sbst.: 4.7 ccm N (16°, 758 mm). — 0.1445 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N$. Ber. N 4.68. Gef. N 4.85, 4.86.

Ein Semicarbazon war auch von diesem Produkt nicht zu erhalten.

G. Versuche mit Mesityloxyd.

1. Mesityloxyd und Acetyl-aceton.

Eine Vereinigung von Mesityloxyd (1 Mol) und Natrium-acetyl-aceton (2 Mol) gelang beim Arbeiten in Äther unter Druck nicht. Hingegen war beim 3-tägigen Erhitzen alkoholischer Gemische unter Druck (600—700 mm Hg) Reaktion zu erzwingen, allerdings nur in sehr geringem Maße. Die gebildete Verbindung fand sich im sauren Ätherauszug. Sdp. 100—110° (18 mm), keine Eisenchloridreaktion, Geruch terpenartig.

Zwecks näherer Charakterisierung der Substanz wurde mit Semicarbazid umgesetzt. Hierbei konnten zwei durch Alkohol trennbare Stoffe erhalten werden, die bei 167° bzw. 124° schmolzen. Beide zeigten Eisenchloridreaktion. Die erstere erwies sich als Semicarbazon, die letztere als das daraus entstehende Pyrazol.

Substanz vom Schmp. 167°.

0.0890 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{12}H_{19}O_2N_3$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.90.

Substanz vom Schmp. 124°.

0.0830 g Sbst.: 14.0 ccm N (18.5°, 753 mm).

$C_{12}H_{17}ON_3$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.16.

Hiernach ist das Produkt der Umsetzung zwischen Mesityloxyd und Acetylaceton 1.1.3-Trimethyl-5-keto-6-acetyl-cyclohexen (Formel IX).

2. Mesityloxyd und Cyan-essigsäure-äthylester.

Mesityloxyd und Natrium-cyan-essigester (Mol.-Verh. 1:2) konnten sowohl in Äther, als auch in Alkohol unter Druck vereinigt werden. Es war 2—3-tägiges Erhitzen notwendig.

Die Ansätze in Äther lieferten einen alkalischen Auszug, der außer Mesityloxyd eine geringe Menge eines hochsiedenden Öles enthält. Dieses zersetzte sich beim Versuch zu seiner Destillation und gab dann ein über 200° (15 mm) siedendes, sehr zähes Produkt, das beim Verseifen mit Baryt Dimethyl-hydroresorcin (unter Ammoniakentwicklung) lieferte. Es dürfte sich um unreines 1.1-Dimethyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan (Formel XIV) gehandelt haben, das aus primär gebildetem α -Cyan- β,β -dimethyl- γ -acetyl-buttersäure-äthylester (vergl. Formel XIII) gebildet worden ist.

Im sauren Ätherauszug fanden sich keine destillierbaren Anteile. Es wurde vielmehr ein dunkles Öl erhalten, das allmählich erstarrte. Beim Behandeln der fest gewordenen Masse mit Chloroform oder Benzol wurde ein bei 130° schmelzender Stoff gewonnen, der sich als bestimmt verschieden von dem bei 135° schmelzenden Produkt erwies.

Bei den Ansätzen in Alkohol hinterließ die alkalische Ausschüttelung keinen Rückstand. Der saure Extrakt lieferte wiederum die bei 130° schmelzende Verbindung, welche aber diesmal von einem Öl begleitet war, welches sehr wahrscheinlich Produkt XIV darstellte. Das Fehlen des Anlagerungsproduktes (Formel entspricht XIII) erklärt sich wohl durch den stärker kondensierenden Einfluß gelösten Äthylats.

Eine Vereinigung von Mesityloxyd und Cyan-essigester durch Diäthylamin konnte nicht herbeigeführt werden.

α -Cyan- β,β -dimethyl-acrylyl-cyan-essigsäure-äthylester
(Formel XV).

Das Produkt vom Schmp. 130° erwies sich als die wie vorstehend bezeichnete Verbindung $C_{11}H_{12}O_3N_2$.

0.1910 g Sbst.: 0.4214 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — 0.2112 g Sbst.: 0.4630 g CO_2 . — 0.1010 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 753 mm). — 0.1460 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 737 mm). — 0.1632 g Sbst.: 18.5 ccm N (18.5°, 751 mm).

$C_{11}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 60.00, H 5.45, N 12.73.

Gef. » 60.17, 59.79, » 5.70, » 12.29, 12.58, 12.92.

Mol.-Gew.-Bestimmung. Eisessig = 15.8 g, K = 39, kryoskopisch.

0.1606 g Sbst.: $\Delta_1 = 0.215^\circ$. — 0.3126 g Sbst.: $\Delta_{II} = 0.416^\circ$. — 0.4146 g Sbst.: $\Delta_{III} = 0.550^\circ$.

$C_{11}H_{12}O_3N_2$. Ber. M 220. Gef. ¹⁾ M 184, 187, 185.

¹⁾ Es tritt geringe Spaltung ein.

Die Verbindung ließ sich aus Chloroform oder Benzol umkrystallisieren. Weiße Prismen, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, kaltem Benzol, Chloroform und Eisessig. Sie zeigten eine sofort rote Eisenchloridreaktion. Zersetzten Alkalicarbonat. Säuren schieden sie aus solchen Lösungen wieder ab. Die Ketonnatur konnte einwandfrei festgestellt werden.

a) Verhalten gegen Phenylhydrazin. Es trat zweifellos Umsetzung ein. Die erhältlichen Produkte blieben indes amorph und widerstanden allen Reinigungsversuchen.

b) Verhalten gegen Semicarbazid. Hingegen schieden wäßrig-alkoholische Mischungen des Acrylyl-cyan-essigesters mit Semicarbazid-acetat allmählich reichliche Mengen weißer Krystalle aus, die durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Äther rein erhalten wurden. Schmp. 204—205° unter Zersetzung. Keine Eisenchloridreaktion. Es handelte sich um das erwartete Semicarbazon.

0.1325 g Sbst.: 0.2520 g CO₂. 0.0703 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 22.9 ccm N (19°, 742 mm).

C₁₂H₁₅O₃N₅. Ber. C 51.98, H 5.42, N 25.27.

Gef. » 51.87, » 5.89, » 25.55.

c) Umsetzung mit Hydroxylamin. Es bildete sich das Isoxazolon-Glasglänzende Krystalle vom Schmp. 113°, löslich in Alkali. Eisenchloridfärbung braunrot.

0.1140 g Sbst.: 22.8 ccm N (25°, 748 mm). — 0.0962 g Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 752 mm).

C₉H₇O₂N₃. Ber. N 22.22. Gef. N 21.84, 22.01.

d) Verhalten gegen Anilin. Beim mehrstündigen Stehen einer alkoholischen Mischung von Acrylylderivat und Anilin entstand eine in glänzenden Blättchen erscheinende Substanz, die sich entweder direkt oder nach Zusatz von Salzsäure abschied. Schmp. 209—210° nach Umkrystallisieren aus Alkohol. Es handelte sich um α -Cyan- β , β -dimethyl- β -anilino-propionsäure-anilid, (CH₃)₂C(NH.C₆H₅).CH(CN).CO.NH.C₆H₅.

0.1230 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1386 g Sbst.: 0.3742 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 749 mm). — 0.1475 g Sbst.: 19.0 ccm N (26°, 748 mm).

C₁₈H₁₉ON₃. Ber. C 73.72, H 6.48, N 14.33.

Gef. » 73.92, 73.63, » 7.02, 6.59, » 13.99, 13.98¹⁾.

Da Isopropyliden-cyan-essigester mit Anilin selbst beim Erhitzen im Ölbad auf 140° nicht reagiert, ist die leichte Bildung der eben beschriebenen Substanz überraschend. Daß es sich nicht um Cyanessigsäure-anilid (Schmp. 199°) handelte, wurde durch direkten Vergleich erwiesen.

¹⁾ Sehr schwer verbrennlich.

3. Mesityloxyd und Cyan-essigsäure-methylester.

Die Umsetzungsbedingungen entsprachen den unter 2. angedeuteten.

Beim Arbeiten in Äther wurde aus der alkalischen Ätherausschüttelung ein gelbliches Öl gewonnen, welches den Sdp. 150—151° (13 mm) besaß, keine Eisenchloridreaktion zeigte und als α -Cyan- β , β -dimethyl- γ -acetyl-buttersäure-methylester (Formel XIII) anzusprechen war. Ausbeute leidlich, aber völlige Abtrennung von begleitendem Mesityloxyd schwierig.

0.1735 g Sbst.: 0.3870 g CO₂, 0.1220 g H₂O. — 0.1710 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 757 mm). — 0.1575 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 752 mm).

C₁₀H₁₅O₃N. Ber. C 60.91, H 7.61, N 7.10.

Gef. » 60.83, » 7.81, » 6.68, 6.48¹⁾.

Das Produkt ging beim Destillieren höchstens in Spuren in Substanz XIV über.

Versuche zur Kondensation des Öles mit Cyanessigester unter dem Einfluß von Äthylat zwecks eventueller Bildung der Verbindung XV führten nicht zum Ziele.

Die saure Ätherausschüttelung der in Äther oder in Alkohol vorgenommenen Umsetzungen von Mesityloxyd und Natrium-cyanessigsäure-methylester enthielt keine bis 160° (10 mm) destillierbaren Produkte. Es wurde ein dunkles Öl erhalten, welches mit Anilin reichliche Mengen von α -Cyan- β , β -dimethyl-anilino-acrylyl-anilid lieferte. Es handelte sich wahrscheinlich um ein nicht trennbares Gemisch von α -Cyan- β , β -dimethyl-acrylyl-cyan-essigsäure-methylester (vergl. Formel XV) und der Substanz XIV. Geringe Mengen sich allmählich abscheidender Krystalle vom Schmp. 124—126° ergaben Analysenzahlen, welche auf eine Zusammensetzung C₁₅H₁₆O₄N₂ hinwiesen. Über die Natur dieses Stoffes kann nichts gesagt werden.

H. Versuche mit Dimethyl-acrylester.

1. Dimethyl-acrylsäureester²⁾ und Acetessigester.

Die Vereinigung von Dimethyl-acrylsäureester mit Natrium-acetessigester (Mol.-Verh. 1:2) konnte beim mehrtägigen Erhitzen in Alkohol oder Äther unter Druck nur zum geringen Grade bewirkt werden. Die saure Ätherausschüttelung lieferte den entstandenen Stoff, welcher bei 160—170° (12 mm) destillierte. Dickes Öl, rotviolette Eisenchloridreaktion. Es handelte sich um 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-

¹⁾ Desgl.

²⁾ Da die Ozonspaltung des Dimethyl-acrylesters keinen Anhalt für die Struktur CH₃.C(:CH₂).CH₂COOC₂H₅ ergeben hat, kann die geringe Reaktionsfähigkeit des Esters vielleicht auch mit Polymerisationserscheinungen zusammenhängen. Vergl. E. Buchner und Papendieck, A. **273**, 232 Anm. [1893], über solche Beobachtungen beim Acrylsäureester.

cyclohexan-2-carbonsäureester (Formel X). Bei der Verseifung mit Baryt bildete sich Dimethyl-hydroresorcin. Derivate konnten nicht dargestellt werden.

0.1830 g Sbst.: 0.4135 g CO_2 , 0.1220 g H_2O . — 0.1560 g Sbst.: 0.3515 g CO_2 , 0.1030 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 62.26, H 7.55.

Gef.¹⁾ » 61.62, 61.45, » 7.40, 7.34.

2. Dimethyl-acrylsäureester und Acetyl-aceton.

Es erfolgte trotz mehrtägigen Erhitzens in Äther oder Alkohol unter dem Einfluß der berechneten Menge Äthylat und Anwendung von Druck keine Vereinigung. Erhalten wurde etwas Dimethyl-acrylsäure, welche durch Buttersäure verunreinigt war. Der Geruch der letzteren war auch durch mehrfaches Abpressen nicht zu beseitigen.

J. Chlor-acetol und Natrium-acetessigester.

Beim Erhitzen einer Lösung von 50 g Chlor-acetol und 135 g Natrium-acetessigester (2 Mol.) in 500 ccm absolutem Alkohol schieden sich allmählich Trübungen aus, die nach etwa 50-stündigem Kochen in eine braungelbe Gallerte verwandelt waren. Die gleichen Erscheinungen, allerdings erst in Monaten, zeigten sich auch bei Zimmertemperatur. Die Aufarbeitung der Ansätze geschah durch Zufügen von Wasser, Ansäuern (CO_2 -Entwicklung) und Aufnehmen der Abscheidung mit Äther. Versuche zur Destillation des ätherlöslichen Produktes lieferten nur Ausgangsmaterialien. Rückständig blieb eine pechartige Masse, die nunmehr mit Wasserdämpfen behandelt wurde, was Abtrennung einer flüchtigen, in langen weißen Nadeln erscheinenden Substanz erlaubte. Diese wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 61° . Violetttrote Eisenchloridreaktion. Ausbeute gering.

0.1325 g Sbst.: 0.2950 g CO_2 , 0.1190 g H_2O . — 0.1250 g Sbst.: 0.2820 g CO_2 , 0.1080 g H_2O . — 0.1000 g Sbst.: 0.2235 g CO_2 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 61.11, H 9.26.

Gef. » 60.72, 61.52, 60.95, » 9.97, 9.60.

Molekulargew.-Best.: Benzol = 17.5 g, K = 51, kryoskopisch.

0.0970 g Sbst.: $d_4^{20} = 0.152^0$. — 0.1713 g Sbst.: $d_{20}^{20} = 0.260^0$. — 0.2173 g Sbst.: $d_{20}^{20} = 0.330^0$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Mol.-Gew. Ber. 216. Gef. 186, 192, 192.

Hiernach dürfte es sich um [α -Äthoxy-isopropyl]-acetessigester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, handeln. Die

¹⁾ Die Analysen beziehen sich auf nur einmal destilliertes Öl.

Bildung des Stoffs ist durch Umsetzung primär entstandenen Isopropyliden-acetessigester-hydrochlorids mit Natriumäthylat ohne weiteres verständlich.

Der nichtflüchtige asphalt-ähnliche Stoff ist nicht weiter untersucht.

Kombinationen von Chloracetol mit Natrium-malonester und -cyanessigester verliefen resultatlos.

35. Emil Fischer: Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole und Zucker.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Februar 1915.)

Die gebräuchlichen Methoden der Acylierung führen bei den mehrwertigen Alkoholen vom Erythrit aufwärts und bei den Zuckern verhältnismäßig leicht zu den Endprodukten, sie sind aber weniger geeignet, die Zwischenprodukte zu gewinnen, weil in der Regel Gemische entstehen, deren Trennung nicht leicht ist. Zwar gelang es Einhorn und Hollandt¹⁾, bei der Benzoylierung des Erythrits mit Pyridin und Benzoylchlorid nicht weniger als drei Körper (Di-, Tri- und Tetrabenzoyl-Derivat) zu isolieren und beim Mannit eine Dibenzoylverbindung zu gewinnen. Auch in anderen Fällen sind einzelne schön krystallisierende Produkte der partiellen Acylierung isoliert worden. Aber der Erfolg hängt doch immer mehr oder weniger vom Zufall ab. Besonders schwierig gestaltet sich die Aufgabe bei den Zuckern, wo bisher nur eine Methode, d. h. die Zersetzung der Acylbromglucosen²⁾ mit Silberoxyd sicher zu einheitlichen Stoffen von bekannter Struktur führt. Es schien mir deshalb nützlich zu sein, weitere Verfahren für diesen Zweck zu finden, und ich habe bereits vor 1 1/4 Jahren den Vorschlag gemacht, das Ziel auf einem Umwege zu erreichen durch Benutzung der Aceton-Verbindungen, in denen ein Teil der Hydroxylgruppen durch die acetalartige Bindung des Acetons festgelegt ist³⁾.

Dementsprechend veranlaßte ich im vorigen Sommer die HHrn. Dr. Kálmán von Fodor und H. Bärwind einerseits die Diaceton-

¹⁾ A. 301, 95 [1898]. Vergl. für Mannit Power und Rogerson, Soc. 97, 1949 [1910].

²⁾ E. Fischer und K. Delbrück, B. 42, 2778 [1909]. Vergl. ferner B. 43, 2539 [1910] und 45, 914 [1912].

³⁾ B. 46, 3285 [1913].

glucose und andererseits den Diaceton-dulcit mit Benzoylchlorid und Chinolin zu benzoylieren, um später durch Abspaltung des Acetons die Monobenzoyl-glucose und den Dibenzoyl-dulcit zu gewinnen.

Bevor die glücklich begonnenen Versuche bis zur Isolierung der beiden letzten Stoffe durchgeführt waren, brach der Krieg aus, und da beide Herren dadurch auf unbestimmte Zeit verhindert sind, sich an der Arbeit weiter zu beteiligen, so habe ich sie mit Hilfe meines Assistenten Dr. Bergmann fortgesetzt und zunächst bei Dulcit und Mannit endgültige Resultate erhalten.

Der Diaceton-dulcit ist vor vielen Jahren auf meine Veranlassung von A. Speier dargestellt worden¹⁾. Die Nachprüfung seiner Angaben hat ergeben, daß das Produkt vom Schmp. 98° ein Gemisch war, aus dem sich zwei isomere Diaceton-dulcite isolieren lassen. Der eine schmilzt bei 145—146° und der andere bei 113—114°. Der erste ist viel bequemer zu reinigen und infolge einer modifizierten Darstellungsmethode leicht zugänglich. Er diente deshalb für die Benzoylierungsversuche. Wird er mit Benzoylchlorid und Chinolin bei 100° behandelt, so entsteht in guter Ausbeute der hübsch krystallisierende Dibenzoyl-diaceton-dulcit. Die Abspaltung des Acetons aus diesem Körper gelingt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man ihn in Eisessig, der 5 % Salzsäure enthält, suspendiert und einige Zeit schüttelt. Der so resultierende Dibenzoyl-dulcit ist ebenfalls ein gut krystallisierender und allem Anschein nach einheitlicher Stoff.

Wird die Behandlung des Diaceton-dulcits mit Benzoylchlorid und Chinolin bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroformlösung ausgeführt, so tritt nur eine Benzoylgruppe ein. Das Produkt selbst wurde zwar bisher nicht krystallisiert erhalten, lieferte aber bei der Abspaltung der Acetongruppen einen hübsch krystallisierenden Monobenzoyl-dulcit. Selbstverständlich sind alle diese Körper, wie der Dulcit selbst, optisch-inaktiv.

Vom Mannit sind 3 Aceton-Verbindungen bekannt: der Triaceton-mannit²⁾ und die daraus durch partielle Hydrolyse entstehende Diaceton- und Monoaceton-Verbindung³⁾. Die letzte wurde für die Benzoylierung benutzt. Die Reaktion geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroformlösung im Laufe von mehreren Tagen bis zum Endprodukt, der Tetrabenzoylverbindung, und daraus entsteht wiederum durch Behandlung mit Eisessig-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur der hübsch krystallisierende Tetrabenzoyl-mannit.

¹⁾ B. 28, 2531 [1895].

²⁾ E. Fischer, B. 28, 1168 [1895].

³⁾ J. C. Irvine und B. M. Paterson, Soc. 105, 907 und 908 [1914].

Vom Erythrit ist bisher nur die Diacetonverbindung bekannt, aber nach Versuchen, die Frl. Charlotte Rund auf meine Veranlassung ausführte, entsteht bei unvollständiger Acetonylierung des Erythrits mit Aceton, das 20 % Wasser und 1 % Chlorwasserstoff enthält, in reichlicher Menge der Monoaceton-erythrit und dieser geht bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Chinolin oder Pyridin leicht in den krystallisierenden Dibenzoyl-aceton-erythrit vom Schmp. 71° über. Das daraus durch Abspaltung des Acetons entstehende Produkt, vermutlich Dibenzoyl-erythrit, ist bisher ölig geblieben.

Die Struktur der neuen Acylderivate läßt sich erst beurteilen, wenn man die Struktur der benutzten Acetonverbindungen kennt; hierfür ist aber durch die beachtenswerten Untersuchungen von J. C. Irvine und B. M. Paterson¹⁾ schon der Anfang gemacht.

Über die von Hrn. v. Fodor gewonnene Monobenzoyl-diaceton-glucose, die im Hochvakuum als farbloses Öl destilliert, werde ich erst später berichten, wenn die Umwandlung in Benzoyl-glucose durchgeführt ist.

Diaceton-dulcit, $C_6H_{10}O_6(C_3H_5)_2$.

Das von A. Speier beschriebene Produkt vom Schmp. 98° ist, wie schon erwähnt, ein Gemisch. Wenn entsprechend der Vorschrift von Speier 10 g gebeutelter Dulcit mit 250 ccm trockenem Aceton, das 1 % Chlorwasserstoff enthält, auf der Maschine kräftig geschüttelt wird, so ist nach etwa 4 Stunden fast alles gelöst. Wird nach weiterem vierstündigem Stehen der Lösung die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft, so bleibt in fast quantitativer Weise ein krystallinischer Rückstand,

¹⁾ a. a. O. In derselben Abhandlung, S. 900, findet sich die Bemerkung, daß nach meiner Ansicht die Bindung der Acetonreste in der β -Stellung leichter erfolge als in der α -Stellung. Ich erinnere mich aber nicht, eine solche Meinung jemals ausgesprochen zu haben. Dagegen habe ich ausdrücklich auf beide Möglichkeiten hingewiesen, ohne einer davon den Vorzug zu geben (B. 28, 1170 [1895]). Leider ist die gleichzeitig von mir vorgeschlagene vergleichende Untersuchung über die Acetonylierung des Äthyl- und Trimethylenglykols infolge kleiner Mißerfolge zum Stillstand gekommen und bis jetzt nicht wieder aufgenommen worden. Auch in den wenigen Strukturformeln, die ich für Acetonderivate der Zucker mit allem Vorbehalt ableitete, z. B. der Formel des Arabinose-diacetons (B. 28, 1150 [1895]) sind beide Bindungsformen angenommen. Ich bemerke übrigens, daß für die Beurteilung der Struktur der Zucker-Aceton-Verbindungen die Existenz und Bildungsweise des dritten Methylglucosids (B. 47, 1980 [1914]) ganz neue Gesichtspunkte gibt.

der nach scharfem Abpressen einen wechselnden Schmelzpunkt zeigt. Manchmal beginnt die Masse gegen 100° zu schmelzen. Löst man dieses Produkt in 100 ccm heißem Aceton, fügt 75 ccm Petroläther hinzu und läßt die klare Lösung bei Zimmertemperatur möglichst ruhig stehen, so scheiden sich im Laufe von 24 Stunden derbe, flächenreiche Krystalle aus, etwa 3 g, deren Schmelzpunkt schon über 140° liegt und die durch weiteres Umkrystallisieren leicht auf den konstanten Schmp. $145-146^{\circ}$ gebracht werden können. Ich bezeichne sie als α -Diaceton-dulcit. Versetzt man die erste Mutterlauge, welche diese α -Verbindung ausgeschieden hat, mit weiteren 150 ccm Petroläther, so erfolgt beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur eine zweite Krystallisation. Diese kann noch etwas α -Verbindung enthalten, die Hauptmenge aber bilden hübsche, büschelförmig vereinigte Nadeln oder Prismen des β -Diaceton-dulcits, der im reinsten Zustand bei 113° schmolz. Seine Reinigung gelingt manchmal sehr rasch, in anderen Fällen ist die völlige Abtrennung der α -Verbindung recht schwierig. Die Menge der β -Verbindung beträgt etwa 3 g. Die letzten Mutterlaugen geben nach dem Einengen und abermaligen Fällen mit Petroläther eine dritte Krystallisation, die aber sehr unscharf schmilzt und offenbar ein Gemisch ist.

α -Diaceton-dulcit, Schmp. $145-146^{\circ}$.

Er entsteht in großer Menge, wenn bei der Acetonylierung etwas stärkere Salzsäure angewandt und nach Entfernung der Säure die Lösung unter gewöhnlichem Druck verdampft wird. Dem entspricht folgende Vorschrift:

25 g gebeuteltes Dulcit werden mit 750 ccm trockenem Aceton, das $1\frac{1}{2}\%$ Chlorwasserstoff enthält, auf der Maschine etwa 4 Stunden geschüttelt, bis Lösung eingetreten ist. Man läßt die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur noch 24 Stunden stehen, entfernt dann die Salzsäure durch Schütteln mit Silber- oder Bleicarbonat und verdampft die filtrierte, nötigenfalls mit Tierkohle geklärte Lösung unter gewöhnlichem Druck auf dem Dampfbad. Der gelbbraune Rückstand erstarrt bald unter Selbsterwärmung krystallinisch. Die harte Masse wird abgepreßt, in 500 ccm heißem Aceton gelöst und die filtrierte Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt.

Beim öfteren Reiben fällt der α -Diaceton-dulcit im Lauf von 24 Stunden in harten, flächenreichen Kryställchen vom Schmp. 144° aus (15 g). Verdampft man die Mutterlauge unter vermindertem Druck, löst den Rückstand wieder in Aceton und versetzt mit Petroläther, so erhält man eine zweite Krystallisation, etwa 6 g, vom gleichen Schmelzpunkt. Gesamtausbeute etwa 21.3 g oder 59 % der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Aceton mit Petroläther krystallisiert und kurze Zeit bei 76° und 0.2 mm getrocknet, wobei schon eine geringe Sublimation zu beobachten war.

0.1536 g Sbst.: 0.3090 g CO₂, 0.1151 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₆ (262.18). Ber. C 54.93, H 8.46.

Gef. » 54.87, » 8.39.

Die Substanz bildet manchmal vier- oder sechsseitige, langgestreckte Platten, häufig aber ziemlich dicke, flächenreiche, glänzende Formen. Sie löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther, Benzol und kaltem Chloroform, recht schwer dagegen in Petroläther. Sie schmeckt schwach bitter.

β -Diaceton-dulcit, Schmp. 113–114°.

Will man dieses Isomere als Hauptprodukt erhalten, so wendet man zweckmäßig schwächere acetonische Salzsäure an und unterbricht ihre Einwirkung früher als bei der Darstellung der α -Verbindung.

10 g gebeutelter Dulcit werden mit 400 ccm trockenem Aceton, das 0.5% Salzsäure enthält, kräftig auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach 7 Stunden filtriert man vom ungelösten Dulcit (etwa 1 g), entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat und verdampft unter vermindertem Druck. Der Rückstand ist eine farblose Krystallmasse (13 g), die ungefähr bei 102° schmilzt. Sie wird in 100 ccm warmem Aceton gelöst, von einem geringen Rückstand filtriert und die Lösung mit 100 ccm Petroläther versetzt. Nach 24-stündigem, möglichst ruhigem Stehen sind meist über 3 g fast reiner α -Diaceton-dulcit in harten, derben Krystallen abgeschieden.

Das Filtrat, abermals mit 100 ccm Petroläther versetzt, gibt nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank etwa 4 g des β -Körpers in fiederförmig angeordneten Kryställchen und aus der Mutterlauge erhält man nach dem Eindampfen im Vakuum und abermaligem Zusatz von Petroläther wiederum 3–4 g desselben Präparats, so daß die Gesamtausbeute an β -Diaceton-dulcit 7–8 g beträgt. Je nach dem Gelingen der Fraktionierung sind diese schon ziemlich rein oder enthalten noch kleine Mengen des α -Körpers. Davon können sie durch wiederholte Krystallisation aus Aceton unter Zusatz von Petroläther befreit werden.

Zur Analyse wurde einige Zeit bei 1 mm und 76° getrocknet, wobei geringe Sublimation stattfand.

0.1421 g Sbst.: 0.2847 g CO₂, 0.1058 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.3065 g CO₂, 0.1160 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₆ (262.18). Ber. C 54.93, H 8.46.

Gef. » 54.64, 54.99, » 8.33, 8.54.

Der β -Diaceton-dulcit sintert im Capillarrohr bei 111° und schmilzt bei 113–114° (korr.). Er bildet oft schiefe, vierseitige Prismen, manchmal auch vierseitige, dünne Platten oder fiederartig verwachsene Formen. Er löst sich leicht in kaltem Alkohol, Essigäther und Chloro-

form, warmem Wasser, Aceton und Benzol, wesentlich schwerer in heißem Ligroin und nur sehr wenig in kaltem Petroläther. Er schmeckt bitter.

Dibenzoyl- α -diaceton-dulcit, $C_6H_5O_6(C_3H_5)_2(C_6H_5.CO)_2$.

10 g reiner α -Diaceton-dulcit werden mit 10.8 g trockenem Chinolin (2.2 Mol.) und 10.7 g Benzoylchlorid (2 Mol.) übergossen und im Wasserbad auf 100° erhitzt. Nach einigen Minuten tritt bei öfterem Schütteln klare Lösung ein und nach etwa 20 Minuten beginnt die Abscheidung von Krystallen, die bald die ganze Masse erfüllen. Das Erhitzen wird noch 5—6 Stunden fortgesetzt. Jetzt verreibt man die Krystallmasse mit 120 ccm Alkohol, wobei salzsaures Chinolin und geringe Mengen gelbbrauner Substanzen in Lösung gehen. Die zurückbleibende Krystallmasse ist nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol farblos und schon ziemlich rein. Sie wird aus etwa 350 ccm heißem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert und bildet dann hübsch ausgebildete, schief abgeschnittene vierseitige Prismen. Ausbeute 10.8 g oder 60 % der Theorie.

Das zur Analyse noch zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisierte, lufttrockene Präparat verlor bei 76° im Hochvakuum nicht mehr an Gewicht.

0.1429 g Sbst.: 0.3476 g CO_2 , 0.0819 g H_2O .

$C_{26}H_{30}O_8$ (470.24). Ber. C 66.35, H 6.43.

Gef. » 66.34, » 6.41.

Schmp. $185-186^\circ$ (korr.). Aus heißem Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert es in mikroskopischen, flächenreichen Formen, häufig vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. Es ist in Wasser selbst in der Hitze außerordentlich schwer löslich, auch ziemlich schwer in heißem Alkohol, Äther, Aceton, leichter in heißem Benzol und Amylalkohol und recht leicht schon in kaltem Chloroform.

Verwendet man an Stelle des Chinolins in obigem Versuch trocknes Pyridin und erhitzt nur 3 Stunden auf 100° , so entsteht merkwürdigerweise ein anderer Körper von der gleichen Zusammensetzung, der aus wenig Alkohol in biegsamen Nadeln vom Schmp. $82-83^\circ$ oder in derberen Formen von tieferem Schmelzpunkt krystallisiert. Über das Verhältniß der beiden Isomeren zu einander kann ich noch nichts Sicheres sagen.

Dibenzoyl-dulcit, $C_6H_{12}O_6(C_6H_5.CO)_2$.

Man übergießt 2.5 g des vorhergehenden Körpers mit 100 ccm Eisessig, der ungefähr 5 % Chlorwasserstoff enthält. Obschon der größte Teil des Acetonkörpers ungelöst bleibt, findet doch beim Schütteln auf der Maschine die Abspaltung des Acetons statt. Schon nach

15 Minuten bemerkt man eine neue Krystallisation von mikroskopischen, vierseitigen Platten. Nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln wird der ausgeschiedene Dibenzoyl-dulcit abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute 2.0 g (Theorie 2.1 g). Zur Analyse wurde mehrmals aus heißem Eisessig umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Natronkalk getrocknet.

0.1589 g Sbst.: 0.3590 g CO_2 , 0.0799 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (390.18). Ber. C 61.51, H 5.68.

Gef. » 61.62, » 5.63.

Der Dibenzoyl-dulcit sintert im Capillarrohr von etwa 203° an und schmilzt gegen 210° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Beim stärkeren Erhitzen destilliert er zum Teil unzersetzt und ohne Verkohlung. In heißem Wasser ist er nur spurenweise löslich, auch in heißem Alkohol löst er sich recht schwer, krystallisiert aber daraus beim Erkalten. Erheblich leichter löst er sich in heißem Amylalkohol. Von heißem Eisessig braucht er ungefähr die zwanzigfache Menge und krystallisiert beim Erkalten in sehr dünnen, oft quadratisch erscheinenden Plättchen.

Monobenzoyl-dulcit, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO})$.

Der entsprechende Acetonkörper entsteht, wie zuvor angedeutet, bei der Benzoylierung in der Kälte. 5 g fein gepulverter α -Diaceton-dulcit werden mit einem Gemisch von 5.6 g Benzoylchlorid, 5.6 g Chinolin und 30 ccm trockenem Chloroform auf der Maschine geschüttelt. Nach wenigen Stunden entsteht eine klare, farblose Lösung, die noch 24 Stunden aufbewahrt wird. Die Isolierung des Benzoyl-acetonkörpers, der bisher nur als Öl erhalten wurde, hat keinen Zweck. Man fügt vielmehr zur Lösung sofort weitere 30 ccm Chloroform und 100 ccm 5n Salzsäure und schüttelt auf der Maschine. Nach etwa 1 Stunde beginnt die Krystallisation des Monobenzoyl-dulcits, und die dünnen Nadelchen erfüllen bald als dicker Brei die ganze Flüssigkeit. Nach dreistündigem Schütteln werden die Krystalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen, gepreßt und aus 50 ccm heißem Amylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3.3 g oder 60 % der Theorie. Zur völligen Reinigung mußten sie noch zweimal aus Amylalkohol umkrystallisiert werden, wobei aber keine großen Verluste eintraten.

0.1682 g Sbst. (bei 78° und 1 mm über P_2O_5 getrocknet): 0.3354 g CO_2 , 0.0957 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (286.14). Ber. C 54.52, H 6.34.

Gef. » 54.38, » 6.37.

Der Monobenzoyl-dulcit sintert beim Erhitzen im Capillarrohr von 148° an und schmilzt bei $155\text{--}156^\circ$ (korr.) zu einer farblosen

Flüssigkeit. Er löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und Eisessig, schwerer in heißem Alkohol und noch schwerer in Aceton und Xylol. Aus heißem Wasser krystallisiert er in sehr dünnen, biegsamen, meist zentrisch angeordneten Nadelchen.

Das Präparat macht im allgemeinen den Eindruck einer einheitlichen Substanz, obschon bei seiner Entstehung die Gelegenheit zur Bildung von zwei Isomeren gegeben ist, auch wenn der als Ausgangsmaterial dienende Diacetondulcit ein ganz einheitlicher Stoff ist. Aber bei der Neigung solcher Körper, schwer trennbare Mischungen zu bilden, kann doch die völlige Reinheit des Monobenzoyl-dulcits nicht gewährleistet werden.

Tetrabenzoyl-monoaceton-mannit, $C_{51}H_{58}O_6(C_3H_5)(C_6H_5.CO)_4$.

10 g Monoaceton-mannit werden mit einer Mischung von 28.5 g Benzoylchlorid (4.5 Mol.), 26.2 g trocknem Chinolin (4.5 Mol.) und 80 ccm trocknem Chloroform übergossen, wobei rasch klare Lösung und nach einigen Minuten schwache Erwärmung eintritt. Wenn die Flüssigkeit 5 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird sie mehrmals mit Wasser gewaschen, um das salzsaure Chinolin zu entfernen und dann das Chloroform unter vermindertem Druck verdampft. Das zurückbleibende farblose Öl fängt nach kurzer Zeit an zu krystallisieren, die Menge der langgestreckten, meist zentrisch vereinigten Platten vermehrt sich aber noch, wenn man 25 ccm Alkohol zufügt. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° wird abgesaugt. Ausbeute 21.8 g oder 76% der Theorie. Zur Reinigung genügt einmalige Krystallisation aus der 3—4-fachen Menge heißem Alkohol, wobei sich wieder schmale Platten oder zentrisch angeordnete flache Stäbchen ausscheiden.

0.1614 g Subst.: 0.4117 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — 0.1427 g Subst. (anderer Darstellung): 0.3650 g CO_2 , 0.0695 g H_2O .

$C_{51}H_{58}O_{10}$ (638.27). Ber. C 69.56, H 5.37.
Gef. » 69.57, 69.76, » 5.48, 5.45.

Während eine etwa 10-prozentige Lösung der Substanz in Acetylentetrachlorid nur äußerst geringe Rechtsdrehung zeigte, war die Drehung in Toluollösung erheblich größer.

Präparat I. $[\alpha]_D^{20} = \frac{+0.09^\circ \times 3.1367}{1 \times 1.5553 \times 0.3046} = +0.60^\circ$ (in Acetylentetrachlorid),

$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.39^\circ \times 2.8944}{1 \times 0.8946 \times 0.2916} = +15.42^\circ$ (in Toluol),

Präparat II. $[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.60^\circ \times 2.8620}{1 \times 0.3300 \times 0.8991} = +15.43^\circ$ (in Toluol).

Die Substanz schmilzt bei 122—123° (korr.). Sie löst sich leicht in kaltem Chloroform, Aceton und Benzol, etwas schwer in kaltem

Eisessig, Essigäther und heißem Ligroin, viel schwerer in kaltem Alkohol und so gut wie gar nicht in Wasser.

Tetrabenzoyl-mannit, $C_6H_{10}O_6(C_6H_5.CO)_4$.

5 g der vorhergehenden Acetonverbindung werden in 100 ccm Eisessig gelöst und 15 ccm rauchende Salzsäure (D 1.19) zugesetzt. Dabei findet eine beträchtliche Abscheidung von Kryställchen statt, die aber beim Schütteln auf der Maschine allmählich, das heißt in etwa 2 Stunden, wieder in Lösung gehen. Die klare farblose Flüssigkeit bleibt noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur, wird dann in 500 ccm Wasser eingegossen und das ausgeschiedene Öl ausgeäthert. Um die abgehobene ätherische Lösung von Säure zu befreien, wird sie mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumbicarbonat durchgeschüttelt, dann nochmals mit Wasser gewaschen und der Äther verdampft. Löst man den zähen farblosen Rückstand in 50 ccm Benzol unter gelindem Erwärmen und versetzt die filtrierte Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Ligroin, so beginnt beim Reiben bald die Abscheidung von mikroskopischen, farblosen Nadeln, die nach mehrstündigem Stehen bei 0° abgesaugt werden.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus 15 ccm heißem thiophenfreiem Benzol durch Abkühlen auf 0° umkrystallisiert, wobei sich die Flüssigkeit mit einem Brei feiner verfilzter Nadeln erfüllt. Diese enthalten Krystallbenzol, das schon beim mehrtägigen Stehen an der Luft, rascher aber im Vakuum entweicht. Die benzolhaltigen Krystalle schmelzen unscharf je nach dem Gehalt an Benzol. Sie wurden erst im Vakuumexsiccator bei 20° und später bei 56° und 15 mm getrocknet. Ausbeute 3.77 g analysenreine Substanz oder 80% der Theorie.

0.1600 g Sbst.: 0.4006 g CO_2 , 0.0721 g H_2O . — 0.1746 g Sbst. (anderer Darstellung): 0.4356 g CO_2 , 0.0789 g H_2O .

$C_{34}H_{30}O_{10}$ (598.24). Ber. C 68.20, H 5.05.

Gef. » 68.28, 68.04, » 5.04, 5.06.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in Acetylentetrachlorid. Eine viermal aus Benzol umkrystallisierte Probe gab folgenden Wert:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+0.94^\circ \times 2.7388}{1 \times 1.5674 \times 0.2090} = +7.86^\circ.$$

Die-selbe Probe wurde noch zweimal umkrystallisiert und gab dann:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.92^\circ \times 3.0257}{1 \times 1.5709 \times 0.2263} = +7.83^\circ.$$

Der benzolfreie Tetrabenzoyl-mannit schmilzt bei 122—123° (korr.), also bei derselben Temperatur wie der Acetonkörper. In Wasser ist er fast unlöslich, dagegen löst er sich sehr leicht in heißem Alkohol und krystallisiert in der Kälte, besonders nach dem Impfen in mikroskopischen, feinen, oft zentrisch vereinigten Nadeln. Ebenfalls in

sternförmig vereinigten Nadeln oder Prismen scheidet er sich aus der Lösung in Chloroform nach Zusatz von Petroläther ab. In kaltem Eisessig, Aceton, Chloroform und Essigäther ist er leicht löslich, in Äther erheblich schwerer.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Max Bergmann für seine wertvolle Hilfe herzlichen Dank.

36. C. Paal und Christian Hohenegger: Über katalytische Wirkungen kolloider Metalle der Platingruppe. XII. Die stufenweise Reduktion des Acetylens.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. Februar 1915.)

Vor längerer Zeit hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Hartmann über die katalytische Hydrogenisation der Phenyl-propionsäure¹⁾, $C_6H_5.C:C.CO_2H$, mit kolloidalem Palladium²⁾ und Wasserstoff berichtet, die so stufenweise die maleinoide Form der Zimtsäure, und zwar primär die labilste der 3 Modifikationen³⁾, und bei weiterer Reduktion die Hydrozimtsäure lieferte. Ebenso war schon früher von dem einen von uns und Gerum gezeigt worden, daß auch die Zimtsäure bei der katalytischen Hydrogenisation mit kolloidalem Palladium oder Platin in Hydrozimtsäure übergeht⁴⁾.

Im Anschlusse hieran und an unsere Beobachtungen über die Adsorption des Acetylens durch Palladium⁵⁾ haben wir schon vor fünf Jahren das Verhalten gasförmigen Wasserstoffs gegen Acetylen in Gegenwart kolloidalen Palladiums untersucht. Auf Grund der damals bekannten Erfahrungen ließ sich nicht voraussagen, ob eine stufenweise Hydrogenisation zu Äthylen und von diesem zu Äthan in glatter Weise gelingen würde.

Für die Hydrogenisation des Äthylens zum Äthan unter Anwendung von kolloidalem Palladium als Wasserstoffüberträger war dies allerdings kurz vorher durch den einen von uns und W. Hartmann nachgewiesen worden⁶⁾, nachdem schon vor längerer Zeit de Wilde⁷⁾ gezeigt hatte, daß Äthylen durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äthan übergeführt wird.

¹⁾ B. **42**, 3930 [1909]. ²⁾ B. **37**, 132 [1904]; **38**, 1398 [1905].

³⁾ B. **23**, 3130 [1890]; A. **287**, 1 [1895]. ⁴⁾ B. **41**, 2273 [1908].

⁵⁾ B. **43**, 2684, 2692 [1910]; **46**, 128 [1913]. ⁶⁾ B. **42**, 2239 [1909].

⁷⁾ B. **7**, 353 [1874].

Auch Nickel ist nach Sabatier und Senderens¹⁾ befähigt, ein Gemisch gleicher Volumina Äthylen und Wasserstoff bei höherer Temperatur in Äthan zu verwandeln. Dagegen war nach den vorliegenden experimentellen Erfahrungen eine glatte Halbreduktion des Acetylens nach der Gleichung: $C_2H_2 + 2H = C_2H_4$ nicht zu erwarten, denn Wilde fand (l. c.), daß Acetylen in Gegenwart von Platinschwarz auch dann Äthan liefert, wenn weniger Wasserstoff angewendet wird, als zur Äthanbildung erforderlich ist. Es bleibt dann ein Teil des Acetylens unverändert.

Bei Anwendung von Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen als Wasserstoffüberträger nahm nach Sabatier und Senderens²⁾ die Reduktion des Acetylens ebenfalls keinen glatten Verlauf, auch fand die Wirkung erst bei höheren Temperaturen statt. Mit Platin als Katalysator erhielten Sabatier und Senderens³⁾ ähnliche Resultate wie vor ihnen de Wilde (l. c.). Wenn auf 1 Volumen Acetylen weniger als 1 Vol. Wasserstoff verwendet kam, so entstand bei niedriger Temperatur neben Äthan wenig Äthylen und ein Teil des Acetylens blieb unverändert, während bei höherer Temperatur (180°) die Reaktion einen komplizierteren Verlauf nahm unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Nach Abschluß unserer Versuche zur stufenweisen Reduktion des Acetylens⁴⁾, über die nachstehend berichtet werden soll, sind dann von Chr. Kelber und A. Schwarz⁵⁾, ebenfalls im Erlanger Institut, Phenyl-acetylen und Diphenyl-diacetylen der stufenweisen katalytischen Hydrogenisation mit positivem Ergebnis unterworfen worden. Ebenfalls nach Beendigung unserer Versuche erschien ferner eine Patentschrift von W. Karo⁶⁾, in der die Gewinnung von Äthylen aus Acetylen und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators beschrieben ist. Als Katalysatoren verwendet Karo Mischungen von Metallen der Platingruppe mit unedlen Metallen, über die ein Gemisch gleicher Volumina Acetylen und Wasserstoff bei 90–100° geleitet wird.

¹⁾ C. 1897, II, 257; C. r. 124, 1358.

²⁾ C. 1899, I, 1270; C. r. 128, 1173; C. 1900, II, 167, 168; C. r. 130, 1559, 1628.

³⁾ C. 1900, II, 312; C. r. 131, 40.

⁴⁾ Chr. Hohenegger: Zur Kenntnis des Acetylens, Dissertation, Erlangen 1912.

⁵⁾ B. 45, 1946 [1912].

⁶⁾ D. R.-P. 253160, ausgegeben am 4. November 1912; C. 1912, II, 1954.

Unsere Versuche zur stufenweisen Hydrogenisation des Acetylen führten wir teils in der Gasbürette, teils in einem mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß, sowie auch, um größere Gasmengen anwenden zu können, im geschlossenen, kreisenden Gasstrom aus. Als Wasserstoffüberträger dienten wäßrige Lösungen des nach dem Paal-schen Verfahren (l. c.) dargestellten, festen Palladiumhydrosols. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur, manche der Büettenversuche auch unter zeitweiliger Anwendung von geringem Überdruck ausgeführt. Bestand das Gasgemisch aus gleichen Volumen Acetylen und Wasserstoff, so war die Ausbeute an Acetylen von den Versuchsbedingungen abhängig. Aus festem Palladiumhydrosol frisch bereitete Lösungen, die große Mengen von Acetylen zu adsorbieren vermögen (l. c.), liefern geringere Ausbeuten an Äthylen wie schon gebrauchte Palladiumlösungen, weil ein Teil des vom Palladium adsorbierten Acetylen durch Kondensation oder Polymerisation chemisch verändert wird und dann nicht mehr zu Äthylen reduzierbar ist, während Palladiumlösungen, die schon mit Acetylen in Berührung waren, ihr Adsorptionsvermögen für dieses Gas allmählich mehr und mehr verlieren. Der Wasserstoff befindet sich in ersterem Falle dem noch unveränderten Acetylen gegenüber im Überschuß und reduziert daher einen mehr oder minder großen Teil davon unter dem Einfluß des Palladiums, je nach der Größe des Wasserstoffüberschusses, zu Äthan.

Versuche in der Gasbürette.

Für die folgenden Versuche diente ein 56.1 % Palladium enthaltendes kolloidales Palladiumpräparat.

Versuch I. In eine 30 ccm 97-prozentiges Acetylen enthaltende Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) wurde eine Lösung von 0.0894 g kolloidalem Palladium (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser unter Vermeidung des Luftzutritts eingesaugt. Als nach fünf Minuten ein der Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen des Gases gelöst war, wurden aus einer reinen Wasserstoff enthaltenden Gasbürette 30 ccm in die Acetylenbürette hinübergedrückt, diese dann zur Vergrößerung der absorbierenden Flüssigkeitsoberfläche annähernd horizontal gelegt und zeitweise geschüttelt. Die Reaktion begann sofort, was sich an der Volumabnahme des Gasgemisches bemerklich machte:

Zeit in Minuten:	1	4	17	20	30	105
Volumabnahme des Gases in ccm:	2.2	9.4	19	22.6	33.4	34

Nach 16 Stunden 40 Minuten waren 34.4 ccm verschwunden. Dann blieb das Volumen konstant. Nachdem schon vor Beginn des Versuches 10 ccm Acetylen von der Palladiumlösung aufgenommen worden waren, hat also eine Volumverminderung des ursprünglich 60 ccm

betragenden Gasgemisches (19° , 735 mm) = 52.87 ccm (0° , 760 mm) um $10 + 34.4 = 44.4$ ccm stattgefunden, während bei quantitativem Verlauf der Reduktion: $C_2H_2 + 2H = C_2H_4$, das Reaktionsprodukt 30 ccm, oder bei Berücksichtigung der Löslichkeit des entstandenen Äthylens¹⁾ in der Palladiumlösung 28.5 ccm hätte betragen sollen. Tatsächlich waren am Ende des Versuches nur mehr 15.6 ccm Gas (18° , 738 mm) = 13.87 ccm (0° , 760 mm) vorhanden. In dem Gas wurden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, durch Reduktion entstandenes Äthylen und eventuell noch vorhandenes Acetylen, durch Absorption in Bromwasser bestimmt. In dem nicht absorbierten Gasrest ermittelten wir dann durch Absorption mittels Palladiumhydrosols und Natriumpikrats nach dem Verfahren von Paal und Hartmann²⁾ den unverbrauchten Wasserstoff. Der letzte Gasrest mußte aus Äthan und den geringen, nicht absorbierbaren Verunreinigungen der angewandten Gase bestehen.

Die Analyse ergab in Vol.-Proz.: ungesättigte Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Äthylen 50 %, Wasserstoff 10.25 %, Äthan (unabsorbierbarer Gasrest) 39.75 %.

II. Bei diesem Versuche wurde, umgekehrt wie im ersten, das Palladiumhydrosol zuerst mit Wasserstoff in Berührung gebracht und dann das Acetylen zugefügt. Auch verwendeten wir nur halb soviel Palladium wie im ersten Versuch.

In eine 30 ccm Wasserstoff enthaltende Gasbürette wurde eine Lösung von 0.0447 g kolloidalem Palladium (= 0.025 g Pd) in 4 ccm Wasser eingesaugt, dann 30 ccm 97-prozentiges Acetylen eintreten gelassen und wie in Versuch I zeitweilig geschüttelt.

Zeit in Minuten:	1	3	9	14	24	44	79
Volumabnahme des Gases in ccm:	5.6	10.6	16.6	20.6	27.6	39.2	42.6

Nach weiterem, mehrstündigem Stehen betrug die Volumabnahme 42.8 ccm und blieb dann unverändert. Von dem 60 ccm (18° , 731 mm) = 52.84 ccm (0° , 760 mm) betragenden Anfangsvolumen blieb nach beendigter Reduktion ein Gasrest von 17.2 ccm (17° , 733 mm) = 15.27 ccm (0° , 760 mm), der, wie in Versuch I analysiert, 73.25 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthielt. Der durch Bromwasser nicht absorbierbare Gasrest von 26.75 Vol.-Proz. bestand aus Äthan und Wasserstoff, dessen Menge diesmal nicht bestimmt wurde.

Als wir vor 5 Jahren diese Versuche gleichzeitig mit denen über die Adsorption des Acetylens durch Palladium (l. c.) ausführten, kannte man nur ein gasvolumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Acetylens neben anderen Gasen, das von Fritz Haber in

¹⁾ 100 Vol. Wasser lösen bei 9° 18.8 Vol. C_2H_4 .

²⁾ B. 43, 243 [1910].

seiner Habilitationsschrift¹⁾ kurz beschrieben worden war. Als Absorptionsflüssigkeit verwendet Haber ammoniakalische Silberlösung. Da jedoch, wenn die Methode brauchbare Resultate liefern soll, die Menge des Silbers in der Absorptionsflüssigkeit nur wenig mehr betragen darf, als gerade für die Bildung des Acetylsilbers erforderlich ist, so muß für jedes zu analysierende Gasmisch die zur Absorption des Acetylsens notwendige Silbermenge erst durch Vorversuche annähernd ermittelt werden, was das Verfahren etwas umständlich gestaltet.

Wir gingen ebenfalls, und zwar damals noch ohne Kenntnis der Haberschen Methode, von ammoniakalischer Silberlösung als Absorptionsmittel für Acetylen aus, und es ist uns auch gelungen, ein einfaches, gasvolumetrisches Verfahren zur Bestimmung von Acetylen neben Äthylen und anderen Gasen auszuarbeiten, das, wenn auch keine sehr genauen, so doch praktisch brauchbare Resultate liefert²⁾.

Die meisten der hier mitzuteilenden Versuche waren jedoch schon vor Ausarbeitung dieses gasvolumetrischen Verfahrens ausgeführt und die Menge des in den Reduktionsprodukten eventuell noch vorhandenen, nicht in Reaktion getretenen Acetylsens nicht bestimmt worden.

Wir haben darum nochmals den folgenden Versuch angestellt und im Reaktionsprodukt neben Äthylen auch das unangegriffene Acetylen ermittelt.

III. In die Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Gasbürette kamen je 35 ccm Wasserstoff und 98-prozentiges Acetylen, worauf eine Lösung von 0.0186 g kolloidalem Palladium (= 0.01 g Pd) in 5 ccm Wasser eingesaugt wurde. Im übrigen wurde wie in den vorhergehenden Versuchen verfahren.

Zeit in Minuten:	1	2	4	10	180	345
Verbrauchtes Gas in ccm:	2	3	5	7.2	46	46.8

Das Gasmisch blieb dann noch $2\frac{1}{2}$ Tage in der Bürette, wobei noch eine geringe Volumabnahme auf 47.2 ccm stattfand. Anfangsvolumen = 70 ccm (22° , 733 mm) = 60.57 ccm (0° , 760 mm). Endvolumen 22.8 ccm (19° , 734 mm) = 20.06 ccm (0° , 760 mm).

Es hatte somit wieder eine über die theoretische beträchtlich hinausgehende Volumverringierung des ursprünglichen Gasmisches und zwar fast genau um zwei Drittel, statt um die Hälfte stattgefunden.

Die Analyse des Gasrestes ergab: 7 Vol.-Proz. Acetylen, 78.94 % Äthylen, 9.68 % Äthan, 4.38 % Wasserstoff.

¹⁾ Experimentelle Untersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen; Karlsruhe 1896, Verlag R. Oldenbourg.

²⁾ Hohenegger, Dissertation, S. 61; Erlangen 1912.

Aus den vorstehend mitgeteilten 3 Versuchen geht hervor, daß je nach den Versuchsbedingungen ein mehr oder minder großer Teil des angewandten Acetylen durch den mittels kolloidalen Palladiums aktivierten Wasserstoff in Äthylen übergeführt wird, daß aber der Verlauf der Reaktion durch die von uns (l. c.) nachgewiesene enorme Adsorptionsfähigkeit des Palladiums für Acetylen stark beeinflußt wird. Je mehr Palladium angewendet wird, desto geringer ist die Menge der gasförmigen Endprodukte und auch die Menge der darin vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wesentlich aus Äthylen bestehend. So betrug in Versuch I mit 0.05 g Pd die Menge des gasförmigen Endproduktes nur 52.4 % vom Volumen des angewandten Acetylen und das Reduktionsprodukt enthielt 50 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe (C_2H_4 und C_2H_2). In Versuch II mit 0.025 g Pd betrug das Endvolumen 58.1 % mit 73.25 % ungesättigten Kohlenwasserstoffen und in Versuch III mit 0.01 g Pd wurden 66.2 % Endvolumen mit 85.94 % ungesättigten Kohlenwasserstoffen ($78.94\% C_2H_4$ und $7\% C_2H_2$) erhalten.

In unseren Mitteilungen über die Adsorption des Acetylen durch kolloidales Palladium und Palladiumschwarz haben wir darauf hingewiesen (l. c.), daß das adsorbierte Acetylen durch das Palladium wenigstens zum Teil in Polymerisations- oder Kondensationsprodukte unbekannter Art umgewandelt wird, die teils flüssig und flüchtig, teils halbfest und schwer flüchtig sind und in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge noch nicht isoliert werden konnten. Diese Umwandlungsprodukte sind durch aktivierten Wasserstoff natürlich nicht mehr zu Äthylen reduzierbar.

Im folgenden Versuch brachten wir das kolloidale Palladium mit einer abgemessenen, überschüssigen Menge Acetylen in Berührung, bis keine Adsorption mehr stattfand und ließen dann erst Wasserstoff Zutreten, dessen Menge so bemessen wurde, daß sein Volumen dem des noch vorhandenen gasförmigen und gelösten, nicht adsorbierten Acetylen gleich war.

IV. Angewendet 30 ccm 96-prozentiges Acetylen und 0.0932 g kolloid. Palladium (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst. Nach 145 Minuten war das Gasvolumen annähernd konstant geworden und auf 12.2 ccm zurückgegangen. Da Wasser und auch wäßrige Lösungen von kolloidalem Palladium bei Zimmertemperatur ein der angewandten Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen Acetylen zu lösen vermögen, so sind von 17.8 ccm Acetylen, die vom flüssigen Palladiumhydrosol aufgenommen wurden, 7.8 ccm adsorbiert und 10 ccm gelöst worden. Nachdem somit die Menge des nicht adsorbierten Acetylen $10 + 12.2$ ccm beträgt, wurden 22 ccm Wasserstoff zugefügt, worauf die Gasbürette in horizontaler Lage von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde. Nach 14 Stunden war Volumkonstanz eingetreten. Das 34.2 ccm betragende Gas-

volumen (16° , 734 mm) = 30.54 ccm (0° , 760 mm) war nach Verlauf dieser Zeit auf 14.4 ccm (16° , 736 mm) = 12.86 ccm (0° , 760 mm) zurückgegangen. Von den 22 ccm Wasserstoff waren also 20 ccm (unkorr.) verbraucht worden.

Das zurückbleibende Gas enthielt 77.77 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Der 22.23 % betragende, durch Brom nicht absorbierbare Gasrest, aus Äthan und Wasserstoff bestehend, wurde nicht analysiert.

V, a. Bei dem in unserer Mitteilung über die Adsorption des Acetylens durch kolloidales Palladium beschriebenen Versuch II (l. c. S. 2687) waren in $5\frac{1}{2}$ Tagen 26.38 ccm Acetylen (0° , 760 mm) durch 0.1864 g kolloid. Palladium (= 0.1 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, adsorbiert worden und 15.4 ccm gasförmiges Acetylen in der Bürette vorhanden, wozu noch 10 ccm gelöstes Acetylen kommen. Die Menge des vom Palladium nicht adsorbierten Acetylens beträgt somit 25.4 ccm. Wir ließen darauf 25 ccm Wasserstoff einwirken.

Zeit in Minuten:	1	2	7	12	21	31
Volumabnahme des Gases in ccm:	3.6	5.4	8.8	14	18.8	22

Nach 15 Stunden war Volumkonstanz eingetreten. Anfangsvolumen 40.4 ccm (19° , 731 mm) = 35.51 ccm (0° , 760 mm), Endvolumen 18 ccm (17° , 726 mm) = 15.81 ccm (0° , 760 mm). Dieses Gas enthielt 52.22 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 44.45 % Äthan und 3.33 % Wasserstoff.

Der im Versuch V, a hinterbleibende, durch Brom nicht absorbierbare, wesentlich aus Äthan bestehende beträchtliche Gasrest weist darauf hin, daß das vom Palladiumhydrosol adsorbierte Acetylen, wenn es mit dem Palladium längere Zeit ($5\frac{1}{2}$ Tage) in Berührung war, für die Reduktion zu Äthylen so gut wie nicht mehr in Frage kommt, da andernfalls der Prozentgehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Äthylen) im Verhältnis zum durch Brom nicht absorbierbaren Gasrest weit höher hätte sein müssen, weil das gesamte Acetylen, einschließlich des adsorbierten, dem Wasserstoff gegenüber in großem Überschuß vorhanden war und daher die Äthanbildung zurücktreten müßte. Es zeigt sich dies am Ergebnis des Versuchs IV. Hier blieb das adsorbierte Acetylen nur ungefähr $2\frac{1}{2}$ Stunden mit dem Palladium in Berührung, worauf Wasserstoff zugegeben wurde. Aus der im Vergleich zu Versuch V, a weit höheren Ausbeute an Äthylen ergibt sich, daß vom adsorbierten Acetylen wenigstens ein Teil noch als solches vorhanden war.

Nach Beendigung des Versuchs V, a wurde das Palladiumhydrosol aus der Gasbürette herausgespült und von der so erhaltenen Flüssigkeit ein Teil des Wassers abdestilliert, wobei auch eine kleine Menge

ölicher Tröpfchen in das Destillat übergangen. Um der Palladiumlösung auch eventuell vorhandene, nicht flüchtige Umwandlungsprodukte des adsorbierten Acetylens zu entziehen, wurde sie mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten einen geringen amorphen Rückstand hinterließ.

Die so behandelte kolloidale Palladiumlösung versetzten wir nach Verflüchtigung des darin gelösten Äthers mit verdünnter Schwefelsäure und lösten den aus freier Protalbinsäure und adsorbiertem festem Palladiumhydrosol bestehenden flockigen, gut ausgewaschenen Niederschlag wieder in wenig Wasser, das ein paar Tropfen Natronlauge enthielt. Das so erhaltene flüssige Palladiumhydrosol wurde dann wieder auf 10 ccm verdünnt.

V, b. Diese Lösung wurde in eine 50 ccm Acetylen enthaltende Gasbürette eingesaugt. Nach 44 Stunden war Volumkonstanz eingetreten. Nach dieser Zeit waren 18.4 ccm Acetylen von der Lösung aufgenommen worden, von denen 10 ccm gelöst, 8.4 ccm von Palladium adsorbiert wurden. Das schon einmal mit Acetylen behandelte Palladium (V, a) hatte also sein Adsorptionsvermögen für dieses Gas zum großen Teile eingebüßt. Zu den noch gasförmig vorhandenen 31.6 ccm Acetylen wurde das gleiche Volumen Wasserstoff gegeben und die Bürette in horizontaler Lage von Zeit zu Zeit geschüttelt.

Zeit in Minuten:	1	2	30	65	90	130	160	280
Verbraucht. Gas in ccm:	3.2	4.1	14	19	29.4	31.8	32	32.2

Nach dieser Zeit änderte sich das Gasvolumen nicht mehr. Das Anfangsvolumen betrug 63.2 ccm (18° , 741 mm) = 56.54 mm (0° , 760 mm), das Endvolumen 31 ccm (18° , 741 mm) = 27.68 ccm (0° , 760 mm). Das Gas wurde in der Bromwasserpipette vollständig absorbiert, enthielt daher weder Äthan noch unangegriffenen Wasserstoff. Der gesamte Wasserstoff war also zur Äthylenbildung verbraucht worden und ein ihm gleiches Volumen dieses Gases aus dem Acetylen entstanden. Es hatte also eine quantitative Umwandlung des noch gasförmig vorhandenen Acetylens in Äthylen stattgefunden.

V, c. Nach Entfernung des Gases vom vorhergehenden Versuch aus der Bürette wurden zu der darin befindlichen Palladiumlösung zuerst 30 ccm Acetylen und dann 30 ccm Wasserstoff gegeben und geschüttelt. Da das Hydrosol noch vom vorhergehenden Versuch mit Gas gesättigt war, ging nur wenig Acetylen in Lösung.

Zeit in Minuten:	1	2	12	30	65
Verbraucht. Gas in ccm:	4.4	5.8	10	12.2	15.6

Nach dieser Zeit blieb der Apparat in Ruhe und die Reduktion schritt nur langsam fort. Nach fast 20 Stunden war das Gasvolumen konstant und

35.2 ccm Gas verschwunden. Anfangsvolumen 60 ccm (18° , 740 mm) = 53.5 ccm (0° , 760 mm), Endvolumen 25.8 ccm (17° , 740 mm) = 23.12 ccm (0° , 760 mm).

Das Gas enthielt 84.5 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

V, d. Die vom vorhergehenden Versuch in der Bürette vorhandene Palladiumlösung wurde nun ein viertes Mal mit je 30 ccm 97-prozentigem Acetylen und Wasserstoff zusammengebracht und geschüttelt.

Zeit in Minuten:	1	2	7	25	50	70	120	315
------------------	---	---	---	----	----	----	-----	-----

Verbraucht. Gas in ccm:	2	3.6	5	8.8	15	24.4	31.4	36.4
-------------------------	---	-----	---	-----	----	------	------	------

Nach dieser Zeit änderte sich das Gasvolumen nicht mehr. Anfangsvolumen 60 ccm (18° , 740 mm) = 53.5 ccm (0° , 760 mm), Endvolumen 23.6 ccm (21° , 740 mm) = 21.15 ccm (0° , 760 mm).

Das nach der Reduktion verbleibende Gas enthielt 85.6 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Während bei Versuch V, b in dem das Acetylen im Überschuß vorhanden war, der zugesetzte Wasserstoff vollständig für die Äthylenbildung verwendet wurde, trat bei den Versuchen V, c und d, in denen gleiche Volumina Acetylen und Wasserstoff zur Wirkung kamen, keine quantitative Reduktion zu Äthylen ein. Sie betrug nur 84.5 bzw. 85.5 % vom gasförmigen Reaktionsprodukt, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß diese Werte etwas zu hoch sind, weil ja neben Äthylen auch etwas Äthan entstanden war und dementsprechend eine gewisse Menge Acetylen unangegriffen bleiben mußte.

Versuche im Schüttelgefäß.

Die nachfolgenden Versuche wurden in der von Paal und Gerum¹⁾ beschriebenen, mit einer Gasbürette verbundenen Schüttelente von bekanntem Rauminhalt ausgeführt. Die Schüttelente enthielt Acetylen und die kolloidale Palladiumlösung. Sie wurde mit der Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbunden (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) und dann der Schüttelapparat in Gang gesetzt. Der Reduktionsprozeß wurde unterbrochen, wenn ein dem vorhandenen Acetylen gleiches Volumen Wasserstoff verbraucht war, worauf das im Schüttelgefäß vorhandene Gas analysiert wurde.

VI. Die 117 ccm fassende Schüttelente wurde mit 96-prozentigem Acetylen gefüllt, mit einer 60 ccm Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbunden, dann unter Vermeidung des Luftzutritts eine Lösung von 0.0559 g kolloidalem Palladium (= 0.03 g Pd) in 5 ccm Wasser eingesaugt und der Schüttelapparat in Gang gesetzt. Die Reduktion des Acetylens begann sofort.

¹⁾ B. 41, 813 [1908].

Zeit in Minuten:	2	10	15	23	32	38	52	60	85	105	120
Verbraucht H in cc:	2.6	6	10.8	18	23.4	28.6	39.6	45.6	60	67.4	78
Zeit in Minuten:				125	127	134	135				
Verbr. H in cc:				97.2	102.6	115.4	117				

Nach 85 Minuten waren die 60 cc Wasserstoff in der Bürette verschwunden, worauf eine neue Bürette mit 57 cc Wasserstoff angesetzt wurde. Nach weiteren 50 Minuten waren auch diese und somit im ganzen 117 cc Wasserstoff verbraucht.

Das Gas enthielt 64.63 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe, überwiegend C_2H_4 . Der Rest von 35.37 % bestand aus Äthan und etwas Wasserstoff. Es zeigt sich also auch hier wieder wie bei den Versuchen Nr. I und Va, daß frisch bereitete Palladiumhydrosol die Ausbeute an Äthylen herabsetzen, obwohl bei dem Versuche in der Schüttelente die Bedingungen für die Äthylenbildung günstiger wie bei den Versuchen in der Gasbürette lagen, weil in jenen der Wasserstoff nur allmählich zum Acetylen trat und dieses daher besonders anfänglich, in großem Überschuß vorhanden war.

Zu den beiden folgenden Versuchen dienten Lösungen von kolloidalem Palladium, die schon mit Acetylen vorbehandelt waren und dadurch die Fähigkeit, dieses Gas zu adsorbieren und chemisch zu verändern, zum größten Teil verloren hatten.

VII. Eine zur Adsorption des Acetylen gebrauchte Palladiumlösung¹⁾, die 0.0932 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd) in 5 cc Wasser enthielt, wurde in ein 139 cc 98-prozentiges Acetylen fassendes Schüttelrohr eingesaugt, das mit einer 70 cc Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbunden war, und dann die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt.

Zeit in Minuten:	10	15	35	45	55	65	210
Verbr. H in cc:	3.6	11	16.2	20	27.2	31.8	70

Erst nach $3\frac{1}{2}$ Stunden war der in der Bürette vorhandene Wasserstoff verbraucht, worauf eine 69 cc Wasserstoff enthaltende Gasbürette an die Schüttelente angesetzt wurde. Nach weiteren 15 Stunden, einschließlich der Zeit über Nacht, wo der Apparat in Ruhe blieb, war auch der Inhalt dieser Bürette verbraucht worden.

Das Gas enthielt nun 80 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe, aus Äthylen und wenig Acetylen bestehend.

VIII. 0.2796 g kolloidales Palladium (= 0.15 g Pd), in 10 cc Wasser gelöst, das ebenfalls schon zu Acetylen-Adsorptionsversuchen

¹⁾ Das verwendete Palladiumhydrosol hatte unmittelbar vorher zu dem in unserer Mitteilung »Über die Adsorption des Acetylen durch kolloidales Palladium« beschriebenen Versuch I (B. 43, 2687 [1910]) gedient.

gedient hatte¹⁾, wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, die so erhaltene Adsorptionsverbindung von freier Protalbinsäure und festem Palladiumhydrosol nach dem Auswaschen wieder in etwas Natronlauge enthaltendem Wasser gelöst, auf 10 ccm verdünnt und in eine Acetylen enthaltende Schüttelente eingesaugt. Hier blieb die Lösung bis zur Sättigung mit dem Acetylen in Berührung, adsorbierte aber nur mehr wenig davon. Das vom Hydrosol adsorbierte und darin gelöste Gas wurde durch Einleiten von Acetylen ergänzt. Die Schüttelente enthielt nun 138 ccm gasförmiges Acetylen, das gelöste und adsorbierte Gas uneingerechnet. Sie wurde hierauf mit einer 70 ccm Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbunden und die Schüttelvorrichtung in Bewegung gebracht, worauf die Reduktion einsetzte.

Zeit in Minuten:	3	13	18	43
Verbr. H in ccm:	1.4	2.4	3.8	12.8

Erst nach 16 Stunden, einschließlich der Zeit über Nacht, wo nicht geschüttelt wurde, waren die 70 ccm Wasserstoff verbraucht. Nachdem von dem Inhalt einer zweiten Gasbürette in 65 Minuten 61 ccm Wasserstoff absorbiert waren und daher nahezu gleiche Volumina Acetylen und Wasserstoff aufeinander reagiert hatten, wurde der Versuch abgebrochen und der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wesentlich Äthylen, im Gase bestimmt. Er betrug 76.74 Vol.-Proz.

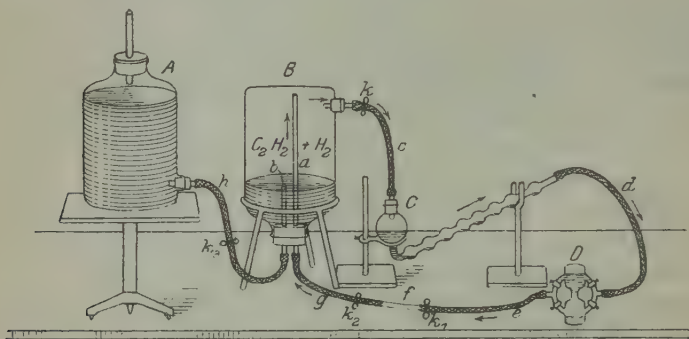
Vergleicht man das Ergebnis des Versuches VI, bei dem frisches Palladiumhydrosol verwendet wurde, mit dem der Versuche VII und VIII mit kolloidalem Palladium, das schon vorher zur Adsorption von Acetylen gedient hatte, so zeigt sich auch hier, wie bei den vorher beschriebenen analogen Versuchen in der Gasbürette, daß bei Verwendung von gebrauchtem Palladium (Versuch VII und VIII) sich die Äthylenausbeute erheblich erhöht; sie betrug ungefähr $\frac{4}{5}$ vom Volumen des gasförmigen Reduktionsprodukts, während in Versuch VI ein Teil des Acetylens durch die kondensierende oder polymerisierende Wirkung des Palladiums der Reduktion entzogen wurde, und die Äthylenausbeute auf weniger als $\frac{2}{3}$ vom Reaktionsprodukt zurückging.

Versuche im geschlossenen Gasstrom.

Um die Reduktionsversuche auch mit etwas größeren Gasmenngen ausführen zu können, bedienten wir uns des nebenstehend abgebildeten Apparats, in dem sich die Reduktion des Acetylens im geschlossenen, kreisenden Gasstrom vollzog.

¹⁾ Die Lösung war zu Versuch IVa und b, beschrieben in der vorstehend zitierten Abhandlung, verwendet worden.

Der Apparat besteht aus zwei miteinander verbundenen, je 5 l fassenden Flaschen *A* und *B*. Die Flasche *B* ist kalibriert, um die bei der Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff eintretende Volumenabnahme messen zu können. Die Flasche steht in Verbindung mit dem das Palladiumhydrosol enthaltenden Kugelapparat *C* und dieser mit der kleinen, sanduhrförmigen Quecksilberpumpe *D*¹⁾, die wieder mit der Flasche *B* verbunden ist.



Vor dem Versuch wird Flasche *B* vollständig mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt und mit Acetylen gesättigt, von dem ungefähr 6 Vol.-Proz. gelöst werden. Die Flasche wird dann in die aus der Figur ersichtliche Stellung gebracht. Der am Tubus angesetzte Schlauch *c* ist durch die Klemmschraube *K* verschlossen. Die durch Schlauch *h* mit *B* verbundene Flasche *A* wird tiefer als *B* gestellt und nun durch das mit dem Schlauchstück *g* verbundene Rohr *a* das aus gleichen Volumen Acetylen und Wasserstoff bestehende Gasgemisch in *B* eingeleitet. Die durch das Gasgemisch aus *B* verdrängte Kochsalzlösung fließt solange nach *A*, bis die Oberfläche der Lösung den oberen Rand des Rohres *b* erreicht hat, worauf die Schlauchstücke *g* und *h* durch die Klemmschrauben *K*₂ und *K*₃ verschlossen werden. Hierauf bringt man die Flasche *A* in die aus der Zeichnung ersichtliche Stellung. Man verbindet nun den mit einer wäßrigen Lösung von 0.3168 g kolloidalem Palladium (= 0.17 g Pd) beschickten Kugelapparat *C* durch das Schlauchstück *c* einerseits mit der Flasche *B*, andererseits mit der Quecksilberpumpe *D* und läßt bei geöffneten Hähnen der Pumpe und nachdem man die Klemmschrauben *K* und *K*₃ ebenfalls geöffnet hat, durch Zufließen der Kochsalzlösung von *A* nach *B* das Gasgemisch zur Verdrängung der Luft durch *C* und *D*

¹⁾ Eine Abbildung der Quecksilberpumpe und die Beschreibung ihrer Handhabung findet sich in H. Erdmanns Lehrbuch der anorganischen Chemie, 5. Aufl., S. 228–229.

gehen, von wo es durch das Schlauchstück *e* und das Glasrohr *f* entweicht. Nachdem ungefähr 1—1½ l Gas durchgeleitet worden waren, verbindet man, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, den Schlauch *g* mit dem kurzen Glasrohr *f*, das seinerseits durch den Schlauch *e* mit *D* in Verbindung steht. Damit ist der Stromkreis geschlossen. Nun wird der Zutritt der Kochsalzlösung nach *B* durch Schließen der Klemmschraube *K*₃ abgesperrt, das Gasvolumen in der graduierten Flasche *B* abgelesen und bei geöffneten Klemmschrauben *K*, *K*₁ und *K*₂ die kleine Quecksilberpumpe in Gang gesetzt, die ein langsames Kreisen des Gasgemisches in der durch die Pfeile in der Figur angedeuteten Richtung bewirkt. Die Hydrogenisation des Acetylen findet in dem mit der Palladiumlösung gefüllten Kugelapparat *C* statt. Die durch die Reduktion bedingte fortschreitende Volumenabnahme wird durch zeitweiliges Zutretenlassen von Kochsalzlösung von *A* nach *B* ausgeglichen.

Von einigen Versuchen seien die beiden folgenden kurz angeführt:

IX. Nach Verdrängung der Luft in der oben angegebenen Art waren in der Flasche *B* noch 2 l des Acetylen-Wasserstoffgemisches vorhanden, das wir nun so lange zirkulieren ließen, bis Volumkonstanz eingetreten war. Das Volumen betrug nun ungefähr dreiviertel Liter. Es hatte also eine Volumenabnahme über die Hälfte stattgefunden. Das gasförmige Reduktionsprodukt enthielt 12.8 Vol.-Proz. Acetylen, 62.8 % Äthylen, 22.8 % Äthan und 1.6 % Wasserstoff.

Der Versuch hatte 3 Tage gedauert, jedoch war der Gasstrom täglich nur 6 Stunden in Bewegung, die übrige Zeit blieb die Quecksilberpumpe in Ruhe.

X. In diesem Versuche wurde die schon in Versuch IX gebrauchte Palladiumlösung wieder verwendet. Es gelangten wieder 2 l der Mischung gleicher Volumina Acetylen und Wasserstoff zur Einwirkung. Der Versuch wurde abgebrochen, nachdem das Gasvolumen auf 1 l zurückgegangen war. Die Versuchsdauer war fast dieselbe wie beim vorhergehenden Versuch.

Das Gas bestand aus 11.6 Vol.-Proz. Acetylen, 71.2 % Äthylen, 10 % Äthan und 7.2 % Wasserstoff.

Vergleicht man die Ausbeuten an Äthylen in den beiden Versuchen IX und X, so zeigt sich abermals, daß bei Anwendung frisch dargestellter Palladiumlösungen die Äthylenbildung zugunsten der Äthanbildung mehr zurücktritt, wie bei Benutzung von mit Acetylen vorbehandelten Palladiumhydrosolen, die nur mehr wenig Acetylen zu adsorbieren und chemisch zu verändern vermögen.

37. D. Holde: Nachträgliche Bemerkung über elektrisch leitfähige Mineralschmieröle.

(Eingegangen am 29. Januar 1915.)

Kürzlich¹⁾ hatte ich gezeigt, daß man die als Isolatoren in genügend reinem Zustande bekannten und als solche zur Transformatoren-Füllung usw. benutzten schweren Mineralöle durch Zusatz von Erdalkali- und Schwermetallsalzen von Naphthensäuren, die sich in ihnen unter geeigneten Bedingungen ohne Ausscheidungen in beträchtlichen Mengen lösen, recht leitfähig machen kann. Fälle, in denen auch die Leitfähigkeit von Ölen technisch von Wert sein kann, waren mir bis dahin nicht in der Literatur entgegengetreten.

Der Vollständigkeit wegen will ich hervorheben, daß nach einer neueren Mitteilung von Dierbach²⁾ die Gleitrollen von Schleifkontakten, welche an den Stromzuführungsdrähten von elektrischen Straßenbahnwagen laufen, mit elektrisch leitenden, graphithaltigen Pasten geschmiert werden. Den gleichen Zweck in doppelter Richtung, nämlich die Verminderung der Reibung und den ungehinderten Stromdurchgang, erfüllen, wie ich weiter feststellte, die Graphitpasten, aus Acheson-Graphit und Wasser bestehend, mit denen die Gleitkontakte von Stellwerken geschmiert werden.

¹⁾ B. 48, 14 [1915]. ²⁾ D. 95, Bd. 329, Heft 21 u. 22 [1914].

38. Edmund O. von Lippmann: Zum Vorkommen von Äpfelsäure im Zuckerahorn-Safte.

(Eingegangen am 8. Februar 1915.)

Anläßlich meiner Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ macht mich Hr. Prof. Dr. W. H. Warren, Wheaton-College in Norton (Massachusetts), freundlichst darauf aufmerksam, daß Prof. Dr. H. B. Hill schon 1888 aus dem beim Eindampfen des Ahornsafte ausfallenden sog. »Sande« reines äpfelsaures Calcium gewann, und daß 1911 auch er selbst diesen »Sand« untersuchte²⁾, 51.48% Calcium-malat in ihm fand, verschiedene Calciumsalze der Äpfelsäure und auch diese freie Säure selbst darstellte und die Verwendung des »Sandes« zur Gewinnung von Äpfelsäure in größerem Maßstabe empfahl.

¹⁾ B. 47, 3094 [1914]. ²⁾ Am. Soc. 33, 1207 [1911].

Sitzung vom 22. Februar 1915.

Vorsitzender: Hr. E. Beckmann, Vizepräsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 8. Februar wird genehmigt.

Der Vorsitzende gedenkt sodann des kürzlich verstorbenen langjährigen Vorstandsmitgliedes, Hrn. G. Kraemer, und bringt den folgenden Nachruf zur Verlesung, der von einem Freund des Dahingeschiedenen, Hrn. A. Bannow, freundlichst zur Verfügung gestellt worden ist.

»Am 9. Februar d. J. verschied in Wannsee Prof. Dr.

GUSTAV KRAEMER.

In ihm verlieren wir ein Mitglied, das von Anfang an mit besonderer Freude und Tatkraft unserer Gesellschaft angehörte und mit voller Hingabe für sie tätig war. Über 10 Jahre war er in unserem Vorstand und mehrmals unser Vizepräsident. Durch seinen Tod verringert sich wieder die schon sehr zusammengeschmolzene Zahl der Mitglieder, die, in der angewandten Chemie arbeitend, die Fühlung mit der reinen Wissenschaft aufrecht hielten.

Am 1. Juni 1842 in Halberstadt geboren, wandte sich Kraemer anfangs der Pharmazie zu, um später, wie damals viele unserer Fachgenossen, sich der Chemie zu widmen. Er arbeitete nach Ablegung des pharmazeutischen Staatsexamens unter Finkener in der Bergakademie, wo er seinen ihm vor einigen Jahren vorangegangenen treuen Freund A. Pinner kennen lernte. 1867 wurde er Assistent bei A. W. Hofmann und blieb bei ihm bis zum Jahre 1871. Unter den ersten Assistenten Hofmanns in dem neu errichteten Universitätslaboratorium in der Georgenstraße bildete sich ein Freundeskreis, bestehend aus Kraemer, Pinner, Buff, Sell, Sarnow und Bannow, den der Tod erst aufgelöst hat; allen erschien noch in ihren alten Tagen diese Zeit bei Hofmann als die schönste ihres Lebens.

Nicht allein wegen des hinreißenden Einflusses ihres Lehrers, sondern auch weil damals gerade der ungeahnte Aufschwung der deutschen Chemie auf allen Gebieten sich anbahnte, der im folgenden Jahrzehnt so gewaltige Erfolge zeitigte. Nach dem Kriege von 1870, den er wie den von 1866 mitmachte, übernahm es Kraemer zusammen mit Bannow, für den Spritfabrikanten Kahlbaum eine Fabrik für Alkoholpräparate zu errichten. Bald erweiterte sich der Betrieb durch die Herstellung chemischer Präparate für wissenschaftliche Zwecke, welche damals nur spärlich im Handel vorkamen; andererseits wurde die Fabrikation auf Essigsäure, Holzgeist, Allylsenöl, Jodoform u. a. ausgedehnt.

Im Jahre 1880 wandte Kraemer sich der Teerindustrie zu und übernahm die Leitung der Werke von J. Rütgers. An der Spitze dieser Betriebe blieb er bis 1904. In dieser Zeit hat er die meisten seiner Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie der Teeröle ausgeführt. Nach dem Rücktritt von der Technik widmete er sich ganz der Tätigkeit für die zahlreichen Vereine, deren Mitglied er war, ganz besonders aber der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, der er von ihrer Gründung ab angehörte, und in der er bald eine führende Stellung einnahm. 1912 feierte er in dem großen Kreise von Fachgenossen, mit denen ihn ein vieljähriges Zusammenwirken auf den verschiedensten Gebieten verband, seinen siebenzigsten Geburtstag. Bei dieser Gelegenheit ernannte ihn der Verein zur Beförderung des Gewerbflusses »für seine bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiete der Holzdestillation, sowie der Teer- und Erdölindustrie« zu seinem Ehrenmitgliede, und kurze Zeit vor seinem Tode verlieh er ihm noch die goldene Medaille.

Kraemer war fast bis zu seinem Ende rastlos tätig in den zahlreichen Ehrenämtern und in den Vereinen, denen er angehörte; erst wenige Monate vor seinem Tode fühlte er eine Abnahme seiner Körperkräfte. Am 9. Februar machte eine Lungenentzündung nach dreitägiger Krankheit seinem arbeitsreichen Leben ein sanftes Ende.

Von seinen vielen Arbeiten, die mit Ausnahme seiner ersten über das Butylchloral vorwiegend auf technischem Gebiet liegen, mögen hier vorläufig nur einige angeführt werden. Er lehrte die bei der Gärung auftretenden Nebenbestandteile des Rohsprit und der Fuselöle genauer kennen und untersuchte unter Verwendung sehr großer Materialmengen die Produkte der Holzdestillation, wobei er eine Reihe bis dahin unbekannter Bestandteile des Holzessigs und des Holzgeistes nachwies.

Ferner veröffentlichte er eine heute noch angewandte Methode zur Bestimmung des Acetons im Holzgeist. Sein Hauptarbeitsgebiet

waren aber die Teeröle, und hier verdanken wir ihm die Kenntnis mancher interessanten Tatsache, wie das Vorkommen von Cumaron im Teeröl und seine Umwandlung in Truxen, von Styrol und Inden, Cyclopentadien und Biphenylenoxyd, ferner die Entstehung des Chrysens und Methylantracens aus Styrolverbindungen, endlich die Bildung der technisch wichtigen viscosen Öle aus Allylalkohol und Pseudocumol.

Für die Chemie der Erdöle waren seine Arbeiten über das Wachs der Diatomeen und dessen Zusammenhang mit dem Erdwachs von Bedeutung; noch mehr aber seine Untersuchung über die Umwandlung dieser Wachsarten durch Druck und Wärme in erdölähnliche Kohlenwasserstoffe, wodurch sich über die Entstehung des Erdöls in der Natur eine ganz neue Auffassung anbahnte.

Von seiner vielfachen Teilnahme an Arbeiten für allgemeine Zwecke sei hier nur an die Vergällung des Alkohols erinnert, bei der hauptsächlich durch seinen Einfluß das immer noch gebräuchliche Pyridin eingeführt wurde.

Es ist in der Kürze nicht möglich, das Wirken Kraemers auf industriellem, sozialpolitischem und gemeinnützigem Gebiet eingehend zu schildern. Das Bild des Verstorbenen würde aber unvollständig bleiben, wenn man nicht seiner Eigenschaften als Mensch gedenken wollte. Überall bereit zu helfen, wo es eine Sache zu fördern galt, erlahmte er auch nicht, wenn die Arbeit unerwartet größer wurde; immer wieder stellte er sich der Allgemeinheit zur Verfügung. Seine in den späteren Lebensjahren mehr und mehr hervortretende milde und versöhnliche Art, Meinungsverschiedenheiten auszugleichen, erwarb ihm in weiten Kreisen Vertrauen und verschaffte ihm vielfach eine ausschlaggebende Stellung.

Seinen Freunden und allen, denen er nähertrat, wird er durch seine stets bewährte Hilfsbereitschaft und Treue dauernd im Gedächtnis bleiben.«

Den Tod für das Vaterland starben von unsern Mitgliedern:

Dr. R. Sperling, Berlin,

Dr. W. Tischner, Darmstadt.

Ich bitte die Versammelten, sich zur Ehrung der Toten von ihren Sitzen zu erheben.

Das eiserne Kreuz erhielten die HHrn.:

Prof. Dr. K. Brand, Gießen; Dir. Dr. H. Clemm, Waldhof b. Mannheim; Prof. Dr. Fr. Fischer, Mülheim; Prof. Dr. E. Fromm, Freiburg i. B.; Dr. W. Groß-Selbeck, Höchst; Prof. Dr. O. Hahn, Berlin-Dahlem; Geh. Rat Prof. Dr. C. Harries, Kiel; Prof. Dr. C. v. d. Heide, Geisenheim a. Rh.; Dr. Arn. Heß, Höchst; Dr.

J. Kempf, Höchst; Dr. P. Kurtz, Höchst; Dr. H. Landers, Höchst; Dr.-Ing. W. A. Meyer, Höchst; Dr. P. Oppenheimer, Straßburg i. E.; Dr. W. Pfaffendorf, Höchst; Dr. P. Schiffer, Grünstadt; Dr. A. Steindorff, Höchst; Dr. O. Steinhäußler, Köln-Ehrenfeld; Dr. W. Tropp, Höchst; das eiserne Kreuz erster Klasse erhielt außerdem Dr. B. Beckmann, Berlin-Wilmersdorf (vergl. S. 103).

Der Schriftführer verliest sodann einen Auszug aus dem weiter unten abgedruckten Protokoll der Vorstandssitzung vom 8. Februar 1915.

Unserm Ehrenmitgliede, Hrn. W. Pfeffer, wurden zu seinem 50-jährigen Doktorjubiläum durch den Vizepräsidenten, Hrn. E. Beckmann, die Glückwünsche der Gesellschaft übersandt, worauf folgendes Dankschreiben einging:

Der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die mir schon vor Jahren durch die Ernennung zum Ehrenmitglied eine besonders hohe Ehrung und Anerkennung zuteil werden ließ, gestatte ich mir, für die freundliche Beglückwünschung zu meinem goldenen Doktorjubiläum den allerverbindlichsten Dank auszusprechen.

In größter Ehrerbietung ergebenst

Prof. Dr. W. Pfeffer.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Hr. Rühling, Dr. Karl, Stuttgart;	Hr. Kather, Berthold, Göttingen;
Frl. Holtz, Hanna, Jena;	
Hr. Bauer, Walter, » ;	» Scharf, Dr. Fritz, Leipzig;
Frl. Rund, Charl., Berlin;	» Frenzel, Prof. Dr. C., Brünn;
Hr. Dubsky, Priv.-Doz. Dr. J. V., Zürich;	» Kunder, Hermann, Erlangen.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Klamroth, Dr. A., Farbenfabr. vorm. Bayer & Co.,
Leverkusen (durch G. List und C. Andréé);

» Margosches, Prof. Dr. B. M., Deutsche techn. Hochschule,
Brünn (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer);

» Schwarz, Dir. L., A.-G. Polak & Schwarz's Essenz-
fabriken, Zaandam, Holland (durch P. van Romburgh
und E. Cohen);

» Karlson, Apotheker K. E., Jämtlands-Län, Ragunda,
Schweden (durch F. Mylius und H. Jost);

Frl. Goodson, A., Eichhornstr. 11, Berlin W. 9 (durch W.
Traube und O. Diels).

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

W. Mecklenburg und R. Kempf: Einwirkung von Thiosulfat auf bicarbonatische Jodlösungen. — Vorgetragen von Hrn. W. Mecklenburg.

Der Vorsitzende:
E. Beckmann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Auszug aus dem
Protokoll der Vorstandssitzung
vom 8. Februar 1915.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: E. Beckmann, O. Diels, E. Fischer, S. Gabriel, W. Marckwald, F. Mylius, F. Oppenheim, A. Rosenheim, H. Wichelhaus, W. Will, R. Willstätter, O. N. Witt, ferner der Leiter der Abteilung für chemische Sammel-literatur Hr. P. Jacobson und der Verwaltungssekretär Hr. H. Jost.

Auszug aus Nr. 2. Der Vorstand genehmigt und vollzieht die vom Schatzmeister vorgelegte, von den Revisoren geprüfte und richtig befundene Jahresrechnung für 1914. Desgleichen genehmigt der Vorstand den Etat für 1915.

3. Als Termin für die diesjährige ordentliche Generalversammlung wird Montag, der 26. April, abends 7 Uhr bestimmt.

5. Zu Mitgliedern der Publikationskommission für das Jahr 1915 werden die folgenden Herren gewählt:

a) in der Abteilung für anorganische Chemie:

K. A. Hofmann (Berlin), A. Rosenheim (Berlin),
A. Stock (Breslau);

b) in der Abteilung für organische Chemie:

W. Marckwald (Berlin), H. Wichelhaus (Berlin),
J. Bredt (Aachen);

c) in der Abteilung für physikalische Chemie:

W. Nernst (Berlin), F. Haber (Berlin), M. Le Blanc (Leipzig);

d) in der Abteilung für physiologische Chemie:

E. Abderhalden (Halle), W. Küster (Stuttgart),
H. Thierfelder (Tübingen).

Zum Vorstandsdelegierten für die Angelegenheiten der Redaktion der »Berichte« wird Hr. S. Gabriel (Berlin) für 1915 wiedergewählt.

6. In den »Engeren Ausschuß der Publikationskommission« für das Jahr 1915 werden die HHrn. S. Gabriel, K. A. Hofmann, W. Marckwald, W. Nernst und H. Wichelhaus wiedergewählt.

7. Zu Mitgliedern der Hauskommission für das Jahr 1915 werden die HHrn. G. Kraemer, W. Marckwald und W. Will wiedergewählt.

Hr. W. Marckwald berichtet, daß eine Sitzung der Hauskommission stattgefunden hat, in welcher die von der Verwaltung vorgelegte Abrechnung über die Hausverwaltungskosten geprüft wurde. Der Verbrauch im Vergleich mit den Ausgaben früherer Jahre, sowie der Voranschlag für 1915 ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

	Verbrauch im Jahre:					1914		1915
	1909	1910	1911	1912	1913	Vor- anschl.	Ver- brauch	Vor- anschl.
Heizung	2038	2269	1603	1582	1580	1800	1428	1800
Beleuchtung	1845	1335	1512	808	823	900	847	900
Reinigung	188	167	144	182	275	350	133	250
Kanalisation u. Wasser .	482	500	546	490	472	500	578	600
Reparaturen	2192	1113	1180	400	560	800	335	800
Grundstücksabgaben . .	1951	1781	1890	1875	1875	1900	1860	1900
Versicherungen	358	240	230	245	251	250	264	250
	9054	7405	7185	5582	5836	6500	5445	6500

13. Für die Dauer des Krieges wird von der Veranstaltung zusammenfassender Vorträge abgesehen.

Der Vorsitzende:

E. Beckmann.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

Mitteilungen für die Generalversammlung am 26. April 1915.

(I. Geschäftsbericht, II. Netto-Bilanz, III. Vorschläge
für die Vorstandswahlen.)

I. Geschäftsbericht des Vorstandes über das Jahr 1914.

Folgende Tabelle zeigt den Mitgliederbestand des Jahres 1914
im Vergleich mit dem der vorhergehenden Jahre.

	1907 (am 1. 1. 1908)	1908 (am 1. 1. 1909)	1909 (am 1. 1. 1910)	1910 (am 1. 1. 1911)	1911 (am 1. 1. 1912)	1912 (am 1. 1. 1913)	1913 (am 1. 1. 1914)	1914 (am 1. 1. 1915)
E.-M.	15	15	16	17	14	14	17	16
O. M.	3034	2970	2917	2874	2968	3012	3064	3058
A.M.	275	251	263	246	370	330	312	321
	3324	3236	3196	3137	3352	3356	3393	3395

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Mitgliederzahl
sich wegen des Kriegausbruches leider nicht gesteigert hat. Für das
kommende Jahr muß mit einer erheblichen Verminderung des Mit-
gliederbestandes gerechnet werden.

Der Umfang der »Berichte« 1914, sowie Anzahl und Länge der
Abhandlungen ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Jahr	1910	1911	1912	1913	1914
Redaktioneller Teil Seiten (ausschl. Schlußheft)	3643	3756	3779	4116	3370
ohne Nekrologe »		3512	3602	4052	3336
Zahl der Abhandlungen	559	500	496	523	467
Durchschn. Umf. d. Abhandlg. Seiten .	6.5	7.0	7.2	7.7	7.1

Der Krieg hat in dem regelmäßigen Einlauf der Abhandlungen eine deutliche Stockung hervorgerufen. Bis zum 31. Juli 1914 waren 390 Abhandlungen eingegangen, also etwa 56 pro Monat; in den Kriegsmonaten bis zum 31. Dezember gingen dann noch 102 Arbeiten ein, also nur etwa 20 pro Monat.

Im Jahre 1914 sind von 21 Nichtmitgliedern Abhandlungen eingegangen. Der Umfang der von Nichtmitgliedern aufgenommenen Abhandlungen beträgt 52 Seiten. 6 dieser Nichtmitglieder sind der Gesellschaft im Jahre 1914 beigetreten.

Über die in der Abteilung für chemische Sammel-literatur vereinigten Redaktionen gibt deren wissenschaftlicher Leiter, Hr. P. Jacobson, den folgenden Bericht:

»Die Redaktion des »Chemischen Zentralblatts« hat im Jahre 1914 ein Material bearbeitet, dessen Verteilung auf die einzelnen Fächer aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist«:

	Anzahl der Referate in 1914, I u. II	Umfang der Referate in Seiten. 1914, I u. II.
Apparate	324	85.7
Allgemeine und physikalische Chemie	908	317.7
Anorganische Chemie	752	319.3
Organische Chemie	1651	1410.8
Physiologische Chemie	1077	345.8
Gärungschemie und Bakteriologie	187	67.9
Hygiene und Nahrungsmittelchemie	290	91.9
Medizinische Chemie	136	37.5
Pharmazeutische Chemie	161	39.9
Agrikulturchemie	163	50.6
Mineralogische und geologische Chemie	370	107.7
Analytische Chemie	1091	343.2
Technische Chemie	725	185.7
Patente	1287	268.2
Bibliographie	475	30.1
Summe	9597	3702 Seiten = 231 $\frac{3}{8}$ Bog.

»Dem Vergleich des gesamten Stoffes mit demjenigen der letzten Jahre dient die folgende Zusammenstellung«:

	1911	1912	1913	1914
Anzahl der Referate	9672	10553	11219	9597
Seitenzahl	3876	4248	4376	3702

»Das zweite Halbjahr stand unter dem Einfluß des Krieges. Ihm ist es zuzuschreiben, daß Referatenzahl und Umfang gegenüber 1912 und 1913 einen beträchtlichen Rückgang zeigen, welcher der Verminderung der Produktion an wissenschaftlichen und technischen Original-Mitteilungen entspricht. Teilweise wird der Rückgang auch dadurch bedingt, daß es der postalischen Schwierigkeiten wegen trotz eifriger Bemühungen nicht möglich gewesen ist, alle ausländischen Journale zu den regelmäßigen Terminen zu erhalten.«

»Durch den Militär-Dienst wurden der Redaktion der Sachregister-Bearbeiter, Hr. Dr. I. Bloch, der stellvertretende Redakteur, Hr. Dr. E. Förster, und mehrere Herren Referenten entzogen. Trotzdem ist es dem Redakteur, Hrn. Prof. A. Hesse, im Verein mit seinem Hilfsarbeiter, Hrn. Dr. M. Pflücke, gelungen, die Arbeiten in durchaus regelmäßigem Gang zu erhalten. Da auch die Druckerei ihren Betrieb fortsetzen konnte, so sind alle Hefte ohne die geringste Störung zu den normalen Erscheinungsterminen fertiggestellt worden. Ihre Versendung mußte freilich in den ersten August-Wochen wegen der postalischen Verhältnisse verschoben werden; seit September aber werden die Hefte wieder allwöchentlich zum gewohnten Termine den Abonnenten im deutsch-österreichisch-ungarischen Postgebiet und im neutralen Ausland zugestellt.«

»Auch das Register konnte, wie üblich, schon mit der letzten Nummer versandt werden; das Sachregister des zweiten Halbjahrs wurde von Hrn. Dr. H. Schönfeld in Vertretung des im Felde stehenden Hrn. Dr. I. Bloch bearbeitet.«

»So ist eine Stockung und erhebliche Verzögerung der Berichterstattung vermieden worden, und wir dürfen hoffen, daß auch der Jahrgang 1915 der Aufgabe, eine möglichst vollständige Übersicht über die chemische Literatur in rasch erscheinenden Referaten zu geben, gerecht werden wird¹⁾. Für den pünktlichen Fortgang aller

¹⁾ Die Bemühungen, auch aus dem feindlichen Ausland die für unser Zentralblatt wichtigsten Zeitschriften zu erhalten, haben zum Teil bereits Erfolg gehabt und werden fortgesetzt.

hierzu nötigen Arbeiten werden die Abonnenten unter den gegenwärtigen schwierigen Verhältnissen der Redaktion besonderen Dank wissen.«

»Unserem Referenten-Stabe wurden durch den Tod leider zwei langjährige verdienstvolle Mitarbeiter — Hr. Prof. Dr. R. Leimbach (Heidelberg) und Hr. Prof. Dr. M. Sackur (Berlin) — entrissen.«

»Die Registrier-Abteilung hat die Excerptierung des Literatur-Materials, welches in den zweiten Band der Literatur-Register der organischen Chemie¹⁾ gehört und den Zentralblatt-Jahrgängen **1912** und **1913** entspricht, beendet. Es sind nur noch einige Kontroll- und Ordnungs-Arbeiten auszuführen, bis der Druck dieses zweiten Bandes beginnen kann, dessen Ausgabe in der ersten Hälfte des Jahres 1916 erfolgen soll. Außerdem sind schon ziemlich erhebliche Vorarbeiten für das die Jahre 1914 und 1915 umfassende dritte Literatur-Register geleistet worden, welches in seinem Umfange wohl wesentlich hinter den beiden ersten Bänden zurückbleiben dürfte, und dementsprechend voraussichtlich bereits im Jahre 1917 abgeschlossen vorliegen kann.«

»Der Beilstein-Redaktion wurden durch den Krieg Arbeitskräfte entzogen. Unter den Waffen stehen der ständige Mitarbeiter Hr. Dr. F. Wolfheim, der am Beginn des Jahres 1914 an Stelle des ausgeschiedenen Hrn. Dr. Czerny eingetreten war, und der nichtständige Mitarbeiter Hr. Dr. A. Wagner. Da die gegenwärtig zu erledigenden Arbeiten eine besondere, in kurzer Zeit nicht zu erzielende Schulung verlangen, mußte von einem Ersatz dieser Kräfte abgesehen werden. Die Vorarbeiten erleiden dadurch eine gewisse Verzögerung; doch ist zu hoffen, daß trotzdem im Laufe des Jahres 1916 mit der Drucklegung begonnen werden kann«²⁾.

»Auch auf den Abschluß der Arbeiten des Lexikons der anorganischen Verbindungen³⁾ ist der Krieg nicht ohne Einfluß geblieben. Im Mai 1914 wurde der zweite Band vollständig. Die Vorbereitungen waren derart getroffen, daß die Drucklegung des ersten und dritten Bandes im ersten Quartal 1915 beendet und damit das ganze Werk vollendet sein sollte. Doch wurde der Herausgeber, Hr. Dr. M. K. Hoffmann, am Ende des abgelaufenen Jahres

¹⁾ Vergl. B. **46**, 637—638 [1913]; **47**, 599—600, 601 [1914].

²⁾ Vergl. dazu B. **47**, 600 [1914].

³⁾ B. **47**, 601 [1914].

zum Militärdienst einberufen. Die Arbeiten werden indes durch seine langjährige Mitarbeiterin soweit als möglich gefördert. — Inzwischen sind, wie bereits bekannt gemacht wurde¹⁾, für die Fortführung des Werkes in Form eines Supplements die erforderlichen Mittel durch hochherzige Beiträge, hauptsächlich aus Industrie-Kreisen, zur Verfügung gestellt worden.«

E. Beckmann, Vizepräsident.

¹⁾ B. 47, 2119, 3087 [1914].

II. Netto-Bilanz nebst Gewinn- und Verlust-Konto der

Aktiva

Netto=

	am 31. Dezember 1913				am 31. Dezember 1914			
	<i>M</i>	<i>ſ</i>	<i>M</i>	<i>ſ</i>	<i>M</i>	<i>ſ</i>	<i>M</i>	<i>ſ</i>
An Grundstück-Kto. »Hofmannhaus«	300,000	—			300,000	—		
» Gebäude-Konto	372,942	62			374,105	59		
» Einrichtungs-Konto	11,180	05			10,296	60		
» Kunstgegenstände-Konto	18,000	—			18,000	—		
» Inventar-Konto Diverse	1,496	20			1,269	90		
» Bibliothek-Konto	82,575	77	786,194	64	84,420	12	788,092	21
» Bankguthaben			—	—			87,823	80
» Kassa-Konto			140,106	28			17,702	84
» Effekten-Konto			358,316	—			478,617	50
» Effekten-Hinterlegungs-Kto.			3,420	—			3,343	50
» Berichte Vorrat			13,000	—			13,000	—
» Zentralblatt »			11,000	—			11,000	—
» Generalregister »			1	—			1	—
» Beilstein-Ergänz.-Bände »			2,000	—			850	—
» Beilstein IV. Aufl., Vorarbeit			80,000	—			80,000	—
» Konto-Korrent-Konto			62,962	60			60,400	—
» Zentralblatt General-Reg. IV			—	—			1,500	—
» Literatur-Register II d. organ. Chemie, Vorarbeit			4,280	—			—	—
			1,461,280	52			1,542,330	85

Debet

Gewinn- und

	am 31. Dezember 1913		am 31. Dezember 1914	
	<i>M</i>	<i>ſ</i>	<i>M</i>	<i>ſ</i>
An Effekten-Konto	12,409	—	—	—
» Zentralblatt-Konto	4,221	57	—	—
» Überschuß	13,900	72	30,048	12
	30,531	29	30,048	12

Passiva

Verlust-Konto

Credit

	am 31. Dezember 1913		am 31. Dezember 1914	
	<i>M</i>	<i>pf</i>	<i>M</i>	<i>pf</i>
Per Effekten-Konto	—	—	151	50
» Berichte-, Verwaltungs- u. Bibliotheks-Konto	12,892	13	8,962	—
» Zentralblatt-Konto	—	—	3,870	94
» Generalregister-Konto	1,643	75	1,932	50
» Beilstein-Ergänzungsbände-Konto	3,264	40	1,563	98
» Zinsen-Konto	12,731	01	13,567	20
	30,531	29	30,048	12

Effektive Kosten in 1914.

	Summe		Berichte einschl. all- gemeine Ver- waltung und Bibliothek		Zentral- blatt	
	<i>M</i>	<i>pf</i>	<i>M</i>	<i>pf</i>	<i>M</i>	<i>pf</i>
A. Einnahmen.						
Mitgliederbeiträge	89,216	—	89,216	—	—	—
Zentralblatt-Abonnement	67,640	—	—	—	67,640	—
Erlös aus Verkäufen älterer Jahrgänge	3,388	—	1,391	—	1,997	—
	160,244	—	90,607	—	69,637	—
B. Ausgaben.						
1. Besoldungen	37,091	40	17,873	40	19,218	—
2. Referenten-Honorare	15,614	49	—	—	15,614	49
3. Technische Herstellung der Berichte u. des Zentralblatts (abzügl. Buchhändlertrug)	38,440	45	20,880	32	17,560	13
4. Porti für deren Versendung	16,914	74	9,587	—	7,327	74
5. Sonderabdrücke und Abonnement auf Zeit- schriften und Patente	4,771	20	2,485	60	2,285	60
6. Laboratoriumsbedarf	1,500	—	1,500	—	—	—
7. Laufende Ausgaben des Bureaus und der Redaktion	5,120	04	4,409	94	710	10
8. Laufende Ausgaben der Schatzmeisterei	144	60	144	60	—	—
9. Weihnachtsgelder	510	—	510	—	—	—
10. Besondere Ausgaben (darunter 15000 Mk. für »Rotes Kreuz«)	17,810	50	17,810	50	—	—
11. Unterhaltung des Hofmannhauses	7,743	64	6,443	64	1,300	—
12. Versicherungsbeiträge (Nachtrag)	1,750	—	—	—	1,750	—
	147,411	06	81,645	—	65,766	06

Gewinn-Nachweisung.

	Einnahmen		Ausgaben		Differenz	
	<i>M</i>	<i>pf</i>	<i>M</i>	<i>pf</i>	<i>M</i>	<i>pf</i>
Berichte (abzügl. Kosten für allgemeine Ver- waltung und Bibliothek)	90,607	—	81,645	—	8,962	—
Zentralblatt	69,637	—	65,766	06	3,870	94
					Nettogewinn	
					12,832	94
Kursgewinn auf Effekten					Nettogewinn	
					151	50
Generalregister					Nettogewinn	
					1,932	50
Beilstein-Ergänzungsbände					Nettogewinn	
					1,563	98
Konto-Korrent und Effekten-Zinsen					Nettogewinn	
					13,567	20
					Nettogewinn	
					Nettogewinn	
					30,048	12

Kosten des Hofmann-Hauses.

	<i>M</i>	<i>—</i>	<i>M</i>	<i>—</i>	<i>M</i>	<i>—</i>	<i>M</i>	<i>—</i>
Amortisationen:								
1/2% auf Gebäude v. <i>M</i> 422074,56	2,110	38						
10% » Einrichtung » 18877,90	1,887	80						
1% » Bibliothek	890	—	4,888	18				
Hypotheken-Zinsen:								
3 1/2 % von <i>M</i> 90,000			3,150	—				
Unterhaltungskosten			5,445	46	13,483	64		
davon gehen ab:								
Mieten			1,985	—				
Beitrag Berliner Mitglieder zu den Kosten des Sitzungssaales			2,055	—	4,040	—	9,443	64
	Berichte einschl. all- gemeine Ver- waltung und Bibliothek		Zentralblatt		Beilstein IV. Aufl.			
ur Verteilung auf			1,300		1,700		9,443	
	6,443	64						

Chemische Sammelliteratur-Fonds.

	<i>M</i>	<i>—</i>	<i>M</i>	<i>—</i>
Einnahmen:				
Bestand am 1. Januar 1914	46,500	10		
+ Zinsen für 1914	1,080	45	47,580	55
Ausgaben:				
Vorarbeit 1913 für Lit.-Reg. II	4,280	—		
1914 » »	21,883	53	26,163	53
Bestand am 31. Dezember 1914			21,417	02

Beilstein-Fonds.

	<i>M</i>	<i>—</i>	<i>M</i>	<i>—</i>	<i>M</i>	<i>—</i>	<i>M</i>	<i>—</i>
Einnahmen:								
Bestand am 1. 1. 1914			77,380	05				
5. Rate der Vereinigung	40,500	—						
ab Vorauszahlung von 2 Mitgl.	2,000	—						
	38,500	—						
1 rückständiger Beitrag	1,000	—	37,500	—				
+ Zinsen p. 1914			2,492	35	117,872	40		
ab Subventionierung des Hoffmann-Lexikons letzte Rate .					3,750	—	113,622	40
Ausgaben:								
1. Besoldungen					23,633	—		
2. Referenten-Honorare					3,856	02		
3. Laufende Ausgaben der Redaktion			320	30				
4. Abschreibung auf Inventar			138	40				
5. Unterhaltung des Hofmann-Hauses			1,700	—	2,158	70	29,647	72
Bestand am 31. Dezbr. 1914							83,974	68

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Der Schatzmeister: F. Oppenheim.

Die vorstehende Bilanz sowie das Gewinn- und Verlust-Konto vom 31. Dezember 1914 haben wir geprüft und mit den ordnungsmäßig geführten Büchern der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Übereinstimmung gefunden.
Berlin, den 19. Januar 1915.

Die Revisoren: Dr. Ewald Sauer. Dr. H. Prinz. Dr. Th. Elkan.

III. Vorschläge des Vorstandes für die Vorstands- Ergänzungswahlen.

Als einheimischer Vizepräsident:

R. Willstätter,

als auswärtiger Vizepräsident:

A. Bernthsen (Ludwigshafen),

als Schriftführer:

F. Mylius,

als stellvertretender Schriftführer:

J. Meisenheimer,

als Bibliothekar:

W. Marckwald,

als einheimische Ausschußmitglieder (drei zu wählen):

F. Haber, O. Antrick, W. Traube, W. Herzberg,

als auswärtige Ausschußmitglieder (fünf zu wählen):

A. Winther (Offenbach), P. Friedländer (Darmstadt), F. Raschig
(Ludwigshafen), A. Stock (Breslau), E. Abderhalden (Halle),
W. Schlenk (Würzburg).

Im Vorstand verbleiben statutengemäß außer den ehemaligen
Präsidenten und Vizepräsidenten die HHrn.: H. Wichelhaus und
L. Gans als Vizepräsidenten; B. Lepsius als Schriftführer; R. Pschorr
als stellvertretender Schriftführer; F. Oppenheim als Schatzmeister;
O. Diels, K. A. Hofmann, A. Rosenheim als einheimische Aus-
schußmitglieder; H. v. Meister, E. A. Merck, R. Scholl, H.
Staudinger, R. Zsigmondy als auswärtige Ausschußmitglieder.

Mitteilungen.

39. P. Karrer:

Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. IX.¹⁾

Über einige Stilben-arsinsäuren und ihre Derivate.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. Februar 1915.)

Gelegentlich anderer Untersuchungen machte ich die Beobachtung, daß sich gewisse aromatische Arsenverbindungen leicht in Stilben-arsinsäuren überführen lassen. Die Reduktionsprodukte dieser Stilben-arsinsäuren, die entsprechenden Arseno-stilben-Derivate, interessierten uns nun besonders deshalb, weil in ihnen die beiden Phenylreste durch zwei Brücken mit einander verknüpft sind. Es wurden darum auf Veranlassung von Exzellenz Ehrlich einige dieser Verbindungen etwas eingehender untersucht, worüber im Folgenden berichtet werden soll.

Zur Darstellung solcher Stilbenverbindungen wurde die alte Reaktion von Bender und Schultz²⁾, Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitro-toluol-Derivate, benutzt. 2-Methyl-phenyl-arsinsäure³⁾ (Formel I), die heute bequemer nach der Reaktion von H. Barth durch Arsenieren von diazotiertem *o*-Toluidin erhalten wird, wurde zur 5-Nitro-2-methyl-phenyl-arsinsäure (Formel II) nitriert. Diese Verbindung, mit mäßig konzentrierter Natronlauge erwärmt, gibt einen intensiv braunen, in Wasser äußerst schwer löslichen, alkalilöslichen Körper, wohl ein Gemenge von Dinitroso-stilben-diarsinsäure (Formel III), Azoxystilben-diarsinsäure (Formel IV) und Azostilben-diarsinsäure. Dieser Körper ist den im Handel befindlichen Farbstoffen Mikadobraun, Mikadoorange und Curcumin usw. analog gebaut⁴⁾. Bei der alkalischen Reduktion liefert dieses Farbstoffgemisch die 5.5'-Diamino-2.2'-stilben-1.1'-di-

¹⁾ VIII. Mitteilung, B. 47, 2275 [1914].

²⁾ B. 19, 3234 [1886].

³⁾ La Coste, A. 201, 255.

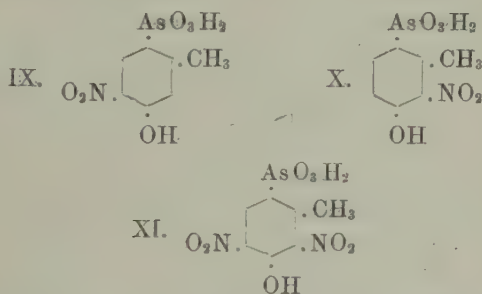
⁴⁾ G. Schultz und P. Julius, Tabell. Übersicht der künstl. org. Farbstoffe, II. Aufl., S. 5 u. 6.

arsinsäure¹⁾ (Formel VI), die über das gut krystallisierende Dinatriumsalz (Formel VII) rein gewonnen werden kann.

Die 5.5'-Diaminostilben-diarsinsäure ist ein kanariengelber Körper, in Wasser äußerst schwer löslich, leicht löslich in Natriumbicarbonat, Soda, Natronlauge, ferner in überschüssiger Mineralsäure. Die alkalische Lösung entfärbt Kaliumpermanganat. Die Aminogruppen lassen sich glatt diazotieren. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung mittels Kaliumpersulfats, Hypochlorits usw. entstehen rotbraune bis braune Farbstoffe. — Das Dinatriumsalz krystallisiert in prächtigen, gelben, schillernden Blättchen und enthält Krystallwasser, das beim Trocknen nur langsam entweicht. Die Verbindung ist hygroskopisch.

Bei der Reduktion, z. B. mit Hydrosulfit, liefert die 5.5-Diamino-2.2'-stilben-diarsinsäure das 5.5'-Diamino-1.1'-arseno-2.2'-stilben, ein gelbes, amorphes Pulver (Formel VIII). Diazotiert und verkocht, gibt die Diaminostilben-diarsinsäure die 5.5'-Dioxy-2.2'-stilben-diarsinsäure, die sich auch zur entsprechenden Arsenoverbindung reduzieren läßt.

Es lag nun nahe, den Aufbau eines Diamino-dioxy-arsenostilbens vom Typus XVIII zu versuchen. Der einfachste Weg schien von der leider noch unbekannten 4-Oxy-5-nitro-2-methyl-phenyl-1-arsinsäure IX. auszugehen.



Nun hatte Hr. Prof. Bertheim früher schon die 2-Methyl-4-oxy-phenyl-arsinsäure hergestellt und nitriert, wobei eine Nitro-2-methyl-4-oxy-phenyl-arsinsäure resultierte, in der die Stellung der Nitrogruppe nicht bestimmt werden konnte. Diese Säure versuchte ich jetzt mit Natronlauge in ein Stilbenderivat umzuwandeln, aber ohne Erfolg;

¹⁾ Ich bezeichne die Stellung, in der die Stilbengruppe in die Arylkerne eingreift, mit 2, um für den Arsensäurerest wie bei allen andern Arsinsäuren die Stellung 1 zu reservieren.

diese Verbindung gibt die Stilbenreaktion nicht. Daraus muß gefolgert werden, daß die Nitrogruppe nicht die zur Methylgruppe *para*-ständige Stellung 5, sondern die Stellung 3 besetzt hat, und daß beim Nitrieren der 2-Methyl-4-oxy-phenyl-arsinsäure mit 1 Mol. Salpetersäure die 2-Methyl-3-nitro-4-oxy-phenyl-arsinsäure (Formel X) erhalten wird. Der Einwand, der allenfalls gegen diese Folgerung noch erhoben werden könnte, daß nämlich die Hydroxylgruppe die Stilbenreaktion verhindern könnte, wurde durch die Darstellung der 2-Methyl-4-oxy-dinitro-phenyl-arsinsäure widerlegt. Diese Verbindung, der nur die Formel der 2-Methyl-3.5-dinitro-4-oxy-phenyl-arsinsäure (XI.) zukommen kann und die also eine zur Methylgruppe *para*-ständige Nitrogruppe enthält, liefert beim Behandeln mit Natronlauge wieder leicht einen Stilbenfarbstoff.

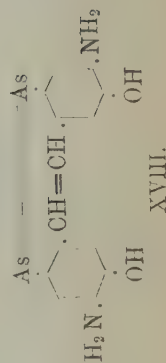
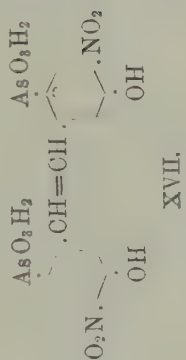
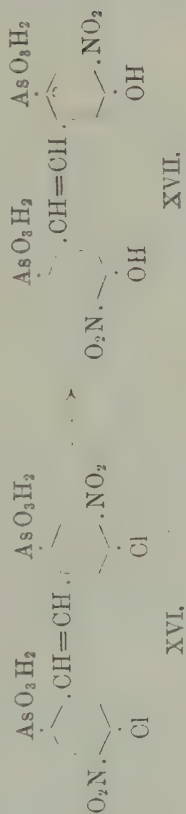
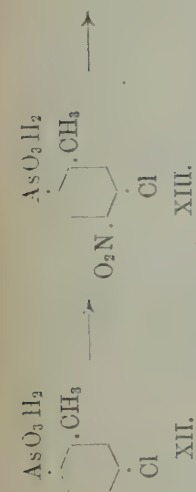
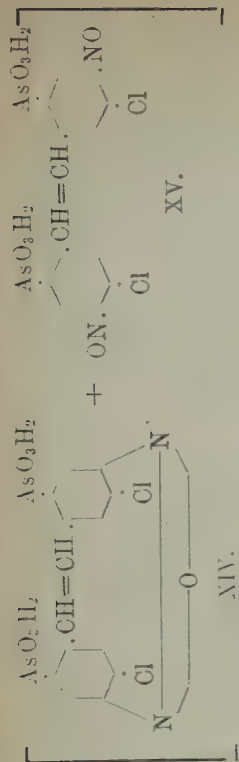
Da es mir auch auf anderem Wege nicht glückte, die 2-Methyl-4-oxy-5-nitro-phenyl-arsinsäure darzustellen, so wurde zur Synthese des Diamino-dioxy-arsenostilbens folgender Weg eingeschlagen:

Durch Arsenieren von diazotiertem 2-Methyl-4-chlor-anilin wurde die 2-Methyl-4-chlor-phenyl-1-arsinsäure (Formel XII) erhalten. Diese lieferte beim Nitrieren eine Mononitroverbindung, die intensive Stilbenreaktion zeigte und der darum die Konstitution einer 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-arsinsäure (XIII.) zukommt.

Ich hegte die Hoffnung, daß sich diese beim Behandeln mit konzentrierter Natronlauge nicht nur in das Stilbenderivat verwandeln würde, sondern daß gleichzeitig unter dem Einfluß der *ortho*-ständigen Aminogruppe das Chlor durch Hydroxyl vertauscht würde. Dies war aber nicht der Fall: die Stilbenbildung tritt ein, das Chlor wird aber nicht herausgeworfen, offenbar weil ja die sofort entstehenden Nitroso- und Azoxygruppen nicht mehr aktivierend wirken. Es mußte darum ein Weg gesucht werden, der von der 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-arsinsäure unter Erhaltung der Nitrogruppe zum Stilbenderivat führte. Dabei erinnerten wir uns, daß A. Green und Wahl¹⁾ seinerzeit für diesen Zweck mit Erfolg einen Zusatz eines Oxydationsmittels bei der Behandlung mit Natronlauge empfohlen hatten. Wir verwandten als Oxydationsmittel Natriumhypochlorit und gelangten so wirklich zu der gesuchten 4.4'-Dichlor-5.5'-dinitro-2.2'-stilben-1.1'-diarsinsäure (XVI.). Diese ist ein krystallisierter, reinweißer Körper.

Sie tauscht das Chlor beim Behandeln mit konzentrierter Natronlauge gegen Hydroxyl aus, wobei die 4.4'-Dioxy-5.5'-dinitro-stilben-diarsinsäure (XVII.) resultiert, die zum Diamino-dioxy-arseno-stilben reduziert werden kann. Allerdings gelang es mir wegen

¹⁾ B. 30, 3097 [1897].



der unerfreulichen physikalischen Eigenschaften und dem Mangel einer Reinigungsmethode nicht, letztere Verbindung analysenrein zu erhalten; sie war glatt alkalilöslich und chlorfrei, zeigte aber einen etwas zu hohen Arsengehalt.

Ich möchte noch anschließen, daß aus der 2-Methyl-5-nitro-phenyl-arsinsäure (II.) durch Behandeln mit Natronlauge und Hypochlorit auch die 5.5'-Dinitro-2.2'-stilben-diarsinsäure hergestellt wurde. Sie ist rein-weiß, schön krystallisiert, gibt mit Phenylhydrazin erwärmt eine Dunkelrotfärbung und mit Aceton in alkalischer Lösung ein rot-braunes Kondensationsprodukt.

Was die biologischen Eigenschaften der Stilbenarsinsäuren anbelangt, so haben die bisher untersuchten Verbindungen den Erwartungen nicht entsprochen. Näheres sei für später vorbehalten.

Experimenteller Teil.

2-Methyl-phenyl-1-arsinsäure (Formel I).

53 g *o*-Toluidin werden in 500 ccm Wasser + 165 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 gelöst und bei -5° mit einer Lösung von 35 g Natriumnitrit in 140 ccm Wasser diazotiert. Zu dieser Diazolösung läßt man eine Lösung von 130 g Natriumarsenit in 260 ccm Wasser langsam zufließen und tropft hierauf unter Turbulenzen noch 100 ccm 10-n. Natronlauge zu. Dieses Reaktionsgemisch wird einige Stunden stehen gelassen, dann von dem ausgeschiedenen Harz abgossen, mit 300 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt und durch Zufügen von 75 ccm 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd der noch unveränderte Arsenik oxydiert. Hierauf gibt man 21 $\frac{2}{3}$ -n. Magnesiummischung zu, wodurch alle in der Flüssigkeit vorhandene Arsensäure ausgefällt wird. Von diesem Niederschlag wird abgenutscht und das klare Filtrat zum Sieden erhitzt, wobei dann das in der Hitze schwer lösliche Magnesiumsalz der 2-Methyl-phenyl-1-arsinsäure ausfällt. Es wird abgenutscht, mit heißem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen.

Zur Gewinnung der freien Arsinsäure wird das Magnesiumsalz durch Erhitzen mit 52 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.12 und etwas Wasser zerlegt. Aus der filtrierten, klaren Lösung krystallisiert die 2-Methyl-phenyl-1-arsinsäure in guter Ausbeute aus. Aus Wasser umkrystallisiert bildet sie zentimeterlange farblose Nadeln, die bei 160° schmelzen¹⁾.

¹⁾ La Coste und Michaelis fanden den Schmelzpunkt bei 150° – 160° A. 201, 255.

Die Ausbeute aus 53 g *o*-Toluidin betrug bis zu 20 g umkristallisierte Methyl-phenyl-arsinsäure.

2-Methyl-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure (Formel II).

5 g der 2-Methyl-phenyl-1-arsinsäure werden in ein Gemisch von 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.49 bei einer Temperatur zwischen $+20-35^{\circ}$ eingetragen. Man läßt die Mischung $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und gießt dann in das sechsfache Volumen Wasser. Die Hauptmenge der Schwefelsäure wird durch konzentrierte Natronlauge abgestumpft, worauf sich dann beim Erkalten die 2-Methyl-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure in schönen, filzigen Nadeln ausscheidet. Sie ist reinweiß, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Bei 230° färbt sie sich braun, um bei 261° zu schmelzen.

Isomere Nitro-methyl-phenyl-arsinsäuren, die ja bei der Nitrierung eventuell gleichzeitig entstehen könnten, wurden nicht beobachtet.

Die Arsenbestimmung bereitete erhebliche Schwierigkeiten, da die 2-Methyl-5-nitro-phenyl-arsinsäure sich selbst beim Erhitzen mit Salpeter-Schwefelsäure auf 320° im Rohr nicht vollkommen zersetzt. Die Substanz wurde deshalb zuerst durch trocknes Erhitzen und Glühen im Rohr zerstört.

0.1641 g Sbst.: 0.1966 g CO_2 , 0.0474 g H_2O . — 0.1880 g Sbst.: 0.1124 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 32.18, H 3.08, As 28.74.

Gef. » 32.67, » 3.23, » 28.85.

Stilben-Farbstoff vom Mikadobraun-Typus.

30 g der 2-Methyl-5-nitro-phenyl-arsinsäure werden in einem Gemisch von 150 ccm 10-n. Natronlauge und 50 ccm Wasser gelöst und $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade auf 90° erwärmt, bis die Schmelze tiefbraun gefärbt ist. Dann verdünnt man mit dem zehnfachen Volumen Wasser und säuert mit konzentrierter Salzsäure an, wobei der Farbstoff in rotbraunen, voluminösen Flocken ausfällt. Die ganze Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, der Niederschlag heiß abgenußt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Er ist in allen geprüften Solvenzien, ausgenommen Alkalien, unlöslich. Zweifellos liegt ein kompliziertes Farbstoffgemisch von Dinitroso-, Azoxy- und Azo-stilben-diarsinsäure vor. Es wurde darum auch auf ein Analysieren des nicht einheitlichen Produktes verzichtet.

5.5'-Dinitro-2.2'-stilben-1.1'-diarsinsäure (Formel V).

5 g der 2-Methyl-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure werden mit 50 ccm 10-n. Natronlauge, 50 ccm Wasser und 35 ccm Natriumhypochlorit-

Lösung von 5.5 % Chlorgehalt auf dem Wasserbad 5 Minuten auf 90° erwärmt. Dann wird die noch heiße Flüssigkeit mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wobei ein dicker Krystallbrei der Dinitrostilben-diarsinsäure ausfällt. Die Verbindung ist reinweiß, hübsch krystallisiert, sehr schwer löslich in kaltem und heißem Wasser und Alkohol. Die alkalische Lösung gibt, mit etwas Aceton erwärmt, ein rotbraunes Kondensationsprodukt; beim Erwärmen mit etwas Phenylhydrazin tritt eine rote Färbung auf.

0.1705 g Subst.: 0.2012 g CO₂, 0.0394 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₁₀N₂As₂. Ber. C 32.43, H 2.31.

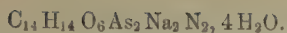
Gef. » 32.17, » 2.59.

5.5'-Diamino-2.2'-stilben-1.1'-diarsinsäures Natrium (VII).

20 g des Stilbenfarbstoffes (Dinitroso-azoxystilben-diarsinsäure) werden in 200 ccm 10-n. Natronlauge und 400 ccm Wasser gelöst und am Rückflußkühler 12 Stunden lang gekocht, wobei man nach und nach 50 g Zinkstaub zufügt. Die dunkelbraune Lösung entfärbt sich bald, doch bei Zutritt von Luft tritt anfangs immer wieder Braunfärbung ein, wie bei einer Küpe. Nach mehrstündigem Kochen mit Zinkstaub kommt die Braunfärbung nach Luftzutritt immer weniger zum Vorschein und nach etwa 12 Stunden ist die Reaktion nahezu vollständig. Dann wurde noch mit etwa 30 g Natriumhydrosulfit versetzt und heiß direkt in verdünnte überschüssige Salzsäure filtriert. Dabei fällt ein braunes, amorphes Produkt aus, das noch sehr unrein ist. Es wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, dann in 50–80 ccm 10-prozentiger Sodalösung heiß gelöst und zur vollständigen Entfärbung mit ca. 20 g Hydrosulfit gekocht. Hernach wird heiß filtriert. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung herrlich schillernde, gelbbraune Blättchen ab, die das Dinatriumsalz der 5.5'-Diamino-2.2'-stilben-1.1'-diarsinsäure sind. Man nutsch ab, wäscht mit Eiswasser, Alkohol und Äther aus und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Dieses Dinatriumsalz ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht, in heißem jedoch sehr leicht löslich. Es enthält Krystallwasser und ist überdies recht hygroskopisch. Ein im absoluten Vakuum getrocknetes Präparat enthielt 4 Moleküle Krystallwasser. Es entweicht beim Trocknen bei 110–120° nur langsam, wobei dann die Krystallblättchen zerfallen. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch.

0.1230 g Subst.: 0.1348 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1478 g Subst.: 2.75 ccm 1/5-n. HCl (Kjeldahl). — 0.0965 g Subst.: 0.0525 g Mg₂As₂O₇. — 0.5146 g Subst. getrocknet bei 120° verloren 0.0610 g H₂O.



Ber. C 29.28, H 3.83, N 4.87, As 26.10, H_2O 12.54.

Gef. » 29.88, » 4.06, » 5.21, » 26.16, » 11.85.

Die 5.5'-Diamino-2.2'-stilben-diarsinsäure (Formel VI) wird aus dem Natriumsalz gewonnen, indem man die wäßrige Lösung dieses Salzes mit Mineralsäure bis zur eben kongosauen Reaktion versetzt. Dabei fällt die Diamino-stilben-diarsinsäure in gelben Flocken aus. Sie ist leicht löslich in Alkalien, auch in überschüssiger Mineralsäure. Die salzsaure Lösung gibt mit Dimethylamino-benzaldehyd keinen roten Niederschlag der Schiff'schen Base.

0.1833 g Sbst.: 0.2444 g CO_2 , 0.0585 g H_2O . -- 0.1612 g Sbst.: 0.1104 g $\text{Mg}_2\text{As}_7\text{O}_7$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{As}_2$. Ber. C 36.67, H 3.49, As 32.75.

Gef. » 36.36, » 3.57, » 33.04.

5.5'-Diamino-1.1'-arseno-2.2'-stilben (Formel VIII).

Diese Verbindung wird bei der durchgreifenden Reduktion der Diamino-stilben-diarsinsäure erhalten. Man löst z. B. 3 g des Dinatriumsalzes in 100 ccm warmem Wasser, fügt dann eine Lösung von 20 g Hydrosulfit in 100 ccm Wasser und erwärmt dieses Gemisch einige Zeit auf 50—60°. Die ausgeschiedenen gelben Flocken werden abgesaugt und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Die Verbindung ist unlöslich in Alkalien und auch sehr wenig löslich in überschüssiger Mineralsäure.

2-Methyl-3.5.-dinitro-4-oxy-phenyl-arsinsäure (Formel XI).

9 g 2-Methyl-4-oxy-phenyl-arsinsäure werden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung unterhalb 0° abgekühlt und bei ca. — 5° ein Gemisch von 7 g Salpetersäure (d = 1.4) und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure zugetropft. Nachher läßt man die Temperatur allmählich auf + 18° steigen, läßt ½ Stunde stehen und gießt schließlich auf 150 g Eis. Es scheidet sich bald ein dicker Krystallbrei der 2-Methyl-3.5.-dinitro-4-oxy-phenyl-arsinsäure aus. Die Verbindung wird aus heißem Wasser, in dem sie sich leicht löst, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Sie wird dann in prachtvollen, bis 2 cm langen, gelben Nadeln erhalten, die krystallwasserhaltig sind. Beim Trocknen bei 75° im Trockenschrank verlieren sie das Krystallwasser, werden weiß und verwittern.

Die Substanz gibt, mit konzentrierter Natronlauge erwärmt, einen Stilbenfarbstoff.

Stickstoffbestimmung der bei 75° getrockneten Verbindung: 0.2317 g Sbst. 7.0 ccm ⅕-n. Säure (nach Kjeldahl).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_2\text{As}$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.47.

2-Methyl-4-chlor-phenyl-1-arsinsäure (Formel XII).

15 g *p*-Chlor-*o*-toluidin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{Cl})$, werden in 200 ccm Salzsäure

von spez. Gewicht 1.19 und 300 ccm Wasser fein suspendiert und hierauf bei $+5^\circ$ mit 150 ccm 2-fachnormaler Nitritlösung diazotiert, wobei eine klare Lösung resultiert. Zu dieser Diazolösung fügt man nach und nach eine Lösung von 130 g Natriumarsenit in etwa 200 ccm Wasser und gibt dann tropfenweise so viel 10-fachnormale Natronlauge zu, bis die Reaktion der Flüssigkeit stark alkalisch ist (ca. 200 ccm). Hierbei tritt Stickstoffentwicklung auf. Nach beendigter Reaktion oxydiert man den unverbrauchten Arsenik durch Zusatz von 75 ccm 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und setzt dann 2 l $\frac{2}{3}$ -normaler Magnesiamischung zu, wodurch alle Arsensäure ausgefällt wird. Dieser Niederschlag wird abgenutscht, das Filtrat zum Sieden erhitzt und das hierbei ausfallende Magnesiumsalz der 2-Methyl-4-chlor-phenyl-arsinsäure an der Saugpumpe abgesaugt. Die Ausbeute an Magnesiumsalz beträgt nur etwa 8 g.

Zur Gewinnung der freien Säure wird das Magnesiumsalz durch Erhitzen mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure + 200 ccm Wasser zerlegt. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die 2-Methyl-4-chlor-phenyl-arsinsäure in weißen Nadeln aus. Sie ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Bei 195° erweicht sie, um bei 199° zu schmelzen.

0.2250 g Sbst.: 0.1402 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{ClAs}$. Ber. As 29.9. Gef. As 30.07.

2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure (Formel XIII).

Die Nitrierung der 2-Methyl-4-chlor-phenyl-arsinsäure verläuft folgendermaßen:

5 g werden bei einer Temperatur zwischen 30° und 40° in ein Gemisch von 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm konzentrierter Salpetersäure eingetragen. Diese Mischung läßt man $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und gießt dann in 300 ccm Wasser. Hierbei fällt die 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure in weißen, glänzenden Blättchen aus; sie ist leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet sie prachtvolle große Schuppen. Schmp. 215° .

0.1187 g Sbst.: 0.0588 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{NClAs}$. Ber. Cl 12.02. Gef. Cl 12.25.

Stilben-Farbstoff aus 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-phenyl-arsinsäure.

3 g 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-arsinsäure werden mit 5 ccm Wasser und 15 ccm 10-fachnormaler Natronlauge $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem

Wasserbad erwärmt, dann die Schmelze mit 200 ccm Wasser verdünnt und angesäuert. Hierbei fällt der Stilbenfarbstoff in braunroten Flocken aus; er wird mit heißem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Die Farbe der alkalischen Lösung ist etwas violetter als diejenige der nicht chlorierten Verbindung.

Die Analyse ergab, daß Chlor in nennenswertem Betrag durch die Natronlauge-Behandlung nicht verdrängt wurde.

4.4'-Dichlor-5.5'-dinitro-2.2'-stilben-1.1'-diarsinsäure
(Formel XVI).

5 g der 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-arsinsäure werden mit 40 ccm Natriumhypochlorit-Lösung von 5.5% Chlorgehalt, 30 ccm 10-fachnormaler Natronlauge und 20 ccm Wasser 5 Minuten lang auf dem Wasserbad auf 90° erwärmt; hierauf wird mit Salzsäure in der Hitze angesäuert. Die Stilbenverbindung fällt als weißes, krystallinisches Pulver aus. Sie ist sehr schwer löslich in heißem Wasser.

0.2352 g Sbst.: 0.1104 g AgCl.

$C_{11}H_{10}O_{10}N_2Cl_2As_2$. Ber. Cl 11.94. Gef. Cl 11.61.

5.5'-Diamino-4.4'-dioxy-1.1'-arseno-2.2'-stilben (Formel XVIII).

5 g der 4.4'-Dichlor-5.5'-dinitro-2.2'-stilben-diarsinsäure wurden in 50 ccm 10-n. Natronlauge und 10 ccm Natriumhypochlorit-Lösung von 5.5% Chlorgehalt 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt; dann wird mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Dabei fällt die 5.5'-Dinitro-4.4'-dioxy-2.2'-stilben-diarsinsäure in gelblichbraunen Flocken aus. Dieser mit Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird in verdünnter Natronlauge gelöst und nach bekannter Methode mit Hydrosulfit oder einer heißen, jodkalihaltigen, salzsauren Zinnchlorürlösung reduziert.

Die erhaltene gelbbraune Arsenoverbindung löst sich leicht in Natronlauge und enthält nach der Analyse kein Chlor mehr. In Säuren ist sie unlöslich. Die Arsenbestimmung ergab etwas zu hohe Werte, eine Reinigungsmethode konnte nicht gefunden werden.

40. A. Michaelis und Friedrich Wegner: Über eine neue Methode zur Darstellung sekundärer Phosphinsäuren.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 10. Februar 1915.)

Durch die Arbeiten von P. Pfeiffer¹⁾, K. Stilp²⁾, Paul Wolff³⁾ u. a. ist nachgewiesen worden, daß sich in vielen anorganischen Chloriden die Chloratome leicht nach der Grignardschen Reaktion durch organische Radikale ersetzen lassen, doch wurden auf diese Weise meistens nur Verbindungen erhalten, in denen sämtliche Chloratome substituiert waren. Es schien uns nun nicht uninteressant zu sein, nach der gleichen Reaktion auch sekundäre Verbindungen zu erhalten, z. B. die sekundären, aromatischen Phosphinsäuren, die sich nach der bis jetzt bekannten Methode über die sekundären Chlorphosphine nur umständlich darstellen lassen⁴⁾.

Wir gingen bei diesen Versuchen zunächst von dem Phenyl-*O*-oxychlorphosphin oder Phenol-phosphorsäurechlorid, $C_6H_5O \cdot POCl_2$, aus, indem wir seine ätherische Lösung zu einer ebensolchen von Phenylmagnesiumbromid tropfen ließen. Die Reaktion findet sehr energisch unter lebhafter Erwärmung und Sieden des Äthers statt. Wir erhielten jedoch so immer das Triphenyl-phosphinoxyd, $(C_6H_5)_3PO$, vom Schmp. 153° , das zuerst von Michaelis und v. Soden⁵⁾ durch Oxydation des Triphenylphosphins erhalten wurde.

0.2003 g Sbst.: 0.5700 g CO_2 , 0.1022 g H_2O . — 0.1910 g Sbst.: 0.5441 g CO_2 , 0.0940 g H_2O .

Ber. C 77.7, H 5.39.

Gef. » 77.6, 77.6, » 5.64, 5.47.

Es wurde also nicht allein das Chlor des Phenyl-*O*-oxychlorphosphins, sondern auch das Phenoxy bei der Grignardschen Reaktion durch Phenyl ersetzt. Auch als umgekehrt die ätherische Lösung des Phenylmagnesiumbromides zu der gleichen Lösung des Phenyl-*O*-oxychlorphosphins tropfenweise hinzugefügt wurde, so daß also das *O*-Oxychlorphosphin zunächst immer in Überschuß war, wurde hauptsächlich Triphenyl-phosphinoxyd, jedoch hier schon neben etwas Diphenylphosphinsäure erhalten.

¹⁾ B. 37, 319, 1125, 4620 [1904].

²⁾ Inaug.-Dissert. Rostock 1910.

³⁾ Inaug.-Dissert. Rostock 1913.

⁴⁾ Michaelis und Graeff, B. 8, 1305 [1875]; Michaelis, B. 10, 627 [1877]; Michaelis und Gleichmann, B. 15, 802 [1882]; A. Arbusow, C. 1910, II, 464, 1373.

⁵⁾ A. 229, 305.

Wir wählten nun ein Derivat des Phosphoroxychlorides, das statt eines Phenolrestes einen Aminrest enthielt und zwar das sehr beständige und leicht zu erhaltende Piperidin-*N*-oxy-chlorphosphin¹⁾, $C_5H_{10}N.POCl_2$. Beim Eintropfen seiner ätherischen Lösung (20.2 g) in die Phenylmagnesiumbromidlösung (aus 5 g Mg und 31.4 g C_6H_5Br) trat nur schwache Reaktion ein, die durch Umschütteln und zuletzt auch durch Erwärmen des Ganzen am Rückflußkühler unterstützt wurde. Nach dem Erkalten wurde Wasser hinzugefügt, die ätherische Lösung abgehoben und der Äther von dieser abdestilliert. Es hinterblieb eine gelbe, ölige Masse, die mit konzentrierter Salzsäure erhitzt wurde, wodurch die Hauptmenge in Lösung ging. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein fester Körper aus, der abfiltriert und mit einer wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat erwärmt wurde. Hierbei blieb nur wenig eines festen Körpers zurück, der Diphenyl war, das sich immer bei der Umsetzung des Phenylmagnesiumbromids bildet. Die alkalische Lösung gab beim Übersättigen mit Salzsäure einen reichlichen, krystallinischen Niederschlag, der sich als Diphenyl-phosphinsäure ergab, die abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.1561 g Sbst.: 0.3755 g CO_2 , 0.0726 g H_2O .

$C_{12}H_{11}O_2P$. Ber. C 66.00, H 5.04.

Gef. » 65.60, » 5.16.

Die Diphenyl-phosphinsäure schmolz bei 190—191° und erwies sich als völlig identisch mit der früher von Michaelis aus Diphenyl-chlorphosphin erhaltenen Säure. Sie wird nach dieser Methode leicht und in guter Ausbeute erhalten. Es bildet sich wahrscheinlich zuerst das Piperidid der Diphenyl-phosphinsäure, das dann durch die Salzsäure zersetzt wird:



Hier bleibt also der Stickstoff mit dem Phosphor verbunden, während das Chlor durch Phenyl ersetzt wird. Das Piperidid ließ sich leicht synthetisch aus Diphenyl-oxychlorphosphin, $(C_6H_5)_2POCl$ und Piperidin in ätherischer Lösung erhalten. Es bildet farblose Krystalle und wird in der Tat durch Salzsäure leicht in Piperidin und Diphenyl-phosphinsäure gespalten.

Diese Reaktion ist ganz allgemein; es wurden nach ihr auch die *p*-Ditolyl-phosphinsäure (Schmp. 130—132°), die Dibenzyl-phosphinsäure (Schmp. 180°) und auch die noch nicht bekannte *m*-Ditolyl-phosphinsäure und Dinaphthyl-phosphinsäure erhalten.

¹⁾ A. 326, 186.

Die Arbeit wurde im Sommersemester 1914 ausgeführt und durch die Kriegereignisse unterbrochen. Sie soll später fortgesetzt und auch auf die Darstellung aliphatischer sekundärer Phosphinsäuren ausgedehnt werden.

**41. F. Kehrmann und Louis Diserens:
Zur Kenntnis der Phenazthionium-Salze.**

(Eingegangen am 10. Februar 1915.)

Zwischen den älteren Beobachtungen einerseits¹⁾ und den neueren von Pummerer und Gaßner²⁾ andererseits, welche sich auf die einfachsten Phenazthionium-Salze beziehen, bestanden bisher noch einige Widersprüche.

Es ist gelungen, sie jetzt völlig zu beseitigen. Wir teilen nachstehend unsere letzten Erfahrungen mit.

I. Einwirkung von Brom auf Thio-diphenylamin.

Während sich bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel wegen dessen schnell verändernder Wirkung auf das primär gebildete Produkt einheitliche Resultate nicht erhalten lassen, gelingt dieses leicht, wenn man Äther oder Eisessig verwendet. Wir möchten bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, daß die Angaben³⁾ über die Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel auf einem damals beim Niederschreiben leider untergelaufenen Versehen beruhen müssen. Es wurde schon damals immer Äther verwandt, und die ältesten Beobachtungen über Phenazthioniumbromid* beziehen sich bestimmt auf ein in diesem Lösungsmittel hergestelltes Präparat.

Unter Einhaltung der im experimentellen Teil mitgeteilten Versuchsbedingungen erhält man ohne Schwierigkeit ein völlig homogenes und konstant zusammengesetztes dunkelolivgrünes Bromid von den früher beschriebenen Eigenschaften. Da es durch Bisulfit-Lauge glatt in gleiche Moleküle Thiodiphenylamin und Bromwasserstoff zerfällt, so enthält es kein Brom im Kern. Der Körper wurde dementsprechend bis vor kurzem als das normale *holo*-chinoide Bromid angesehen. Seine nochmalige Untersuchung, welche sich auf die inzwischen mit dem Thiodiphenylamin-sulfoxyd gemachten Erfahrungen⁴⁾

¹⁾ B. 34, 4170 [1901]; A. 322, 34 [1902].

²⁾ B. 46, 2310 [1913]; 47, 1494 [1914].

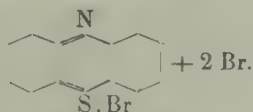
³⁾ l. c. 4172.

⁴⁾ B. 47, 2976 [1914].

stützen konnte, hat hingegen bewiesen, daß ein halbchinoides Salz vorliegt. Es löst sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit der charakteristischen Farbe des halbchinoiden Sulfats und gibt dessen Spektrum. Das olivgrüne Bromid ist als eine Verbindung von ein Molekül Phenazthioniumbromid mit einem Molekül Thiodiphenylamin und einem Molekül Bromwasserstoff anzusehen, entsprechend der Formel¹⁾:



Versetzt man eine ätherische Lösung von Thiodiphenylamin rasch unter Umschütteln mit einer nicht zu verdünnten ätherischen Brom-Lösung im Überschuß, so verwandelt sich das zuerst ausgefallene grüne Bromid schnell in einen lebhaft braunroten krystallinischen Niederschlag, welcher jedoch ebenfalls nicht die normale *holo*-chinoide Verbindung ist, wie wir zunächst glaubten, sondern ein Perbromid derselben von der Zusammensetzung:



Auch mit Hilfe von Eisessig läßt sich diese Verbindung leicht darstellen, sie zerfällt durch Bisulfit in 1 Molekül Thiodiphenylamin und 3 Moleküle Bromwasserstoff, enthält demnach ebenfalls kein Brom im Kern.

Beide Bromide verwandeln sich während des Aufbewahrens langsam in kernbromiertes Produkt, indem der Gehalt an durch Bisulfit abtrennbarem Brom entsprechend sinkt.

Pummerer und Gaßner haben durch Einwirkung von Brom auf Thiodiphenylamin in alkoholischer Lösung bei -15° ein braunrotes Bromid erhalten, in welchem sie auf 1 Molekül Thiodiphenylamin zwei Atome Brom fanden. Sie fassen, den Körper als eine molekulare Verbindung von 1 Molekül *holo*-chinoide Bromid mit ein Molekül Bromwasserstoff auf, geben aber ausdrücklich an, daß er neutrale Reaktion zeige.

Letztere Angabe weist darauf hin, daß die Substanz eher ein Gemisch oder eine Verbindung von *holo*-chinoide oder vielleicht auch teilchinoide Bromid mit dem Perbromid gewesen ist. Da den genannten Autoren die Existenz dieses Perbromids entgangen ist, so war dieser Schluß für sie nicht naheliegend.

¹⁾ Die Elementaranalyse konnte hier keine Entscheidung bringen.

Wir haben uns überzeugt, daß es auch bei -15° schwierig ist, wenn nicht unmöglich, ein konstant zusammengesetztes Produkt in alkoholischer Lösung zu erhalten.

Einwirkung von Jod auf Thio-diphenylamin.

Pummerer und Gaßner erhielten in Chloroform-Lösung ein dunkelbraunes Jodid, welches sie für eine Verbindung von 1 Molekül *holo*-chinoidem Jodid mit 1 Mol. Jod-Wasserstoff ansehen. Unserer Auffassung nach ist der Körper ein teilchinoides Perjodid von der Formel 1 Trijodid + Thiodiphenylamin + Jodwasserstoff. Es ist wegen der Reduktionswirkung des Jodwasserstoffs wohl ausgeschlossen, daß ein *holo*-chinoides Produkt in dieser Weise erhalten werden kann. Daß hingegen derartige teilchinoiden Perjodide existieren, haben der eine von uns und Danecki¹⁾ in einem anderen Falle direkt beweisen können.

holo-Chinoides Phenazthionium-Perchlorat.

Dieses Salz ist von Pummerer und Gaßner durch Einwirkung von Überchlorsäure auf Thiodiphenylamin-sulfoxyd erhalten worden. Wir können die Angaben dieser Chemiker über seine Eigenschaften bestätigen. Die von uns ausgeführte Elementaranalyse ergab jedoch, daß das Salz, wie die meisten Perchlorate, kein Krystallwasser enthält. Pummerer und Gaßner hatten die Zusammensetzung nur durch Chlor-Bestimmungen kontrolliert, und aus den offenbar etwas zu niedrig ausgefallenen Resultaten auf ein Molekül Wasser geschlossen.

meri-Chinoides Phenazthionium-Perchlorat.

Man erhält dieses Salz, wenn man eine frisch bereitete Lösung des halbchinoiden Sulfats in kalter, verdünnter Schwefelsäure in verdünnte Überchlorsäure hineinfiltiert, in Gestalt eines graugrünen krystallinischen Niederschlags, der sich in kaltem Wasser viel schwieriger löst als das *holo*-chinoide Salz und die Zusammensetzung 1 Mol. Phenazthionium-Perchlorat + 1 Mol. Thiodiphenylamin + 1 Mol. HClO_4 besitzt. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit der charakteristischen Farbe der halbchinoiden Phenazthionium-Salze.

Phenazthionium-Pikrate.

Wir haben die beiden von Pummerer und Gaßner beschriebenen Modifikationen, die rotbraune und die grüne, nach deren Angaben erhalten. Was die rotbraune Form betrifft, so hat der eine

¹⁾ B. 47, 283 [1914].

von uns diese früher¹⁾ niemals beobachtet, sondern nur die grüne; diese allerdings in zweierlei Krystallformen, von denen die eine lange, hellgrüne Nadeln, sich sehr leicht in die zweite, kurze dicke Krystallkörner, umwandelt. Die von uns ausgeführte Bestimmung des Gehaltes an Pikrinsäure in der roten und in der grünen Modifikation steht mit der Annahme gleicher Zusammensetzung im Einklang. In beiden kommt ein Molekül Pikrinsäure auf 1 Mol. Thiodiphenylamin. Dennoch sind beide Formen nicht *holo-chinoid*, wie Pummerer und Gaßner glauben, sondern *halbchinoid* und entsprechen der Formel 1 *holo-chinoides* Pikrat + 1 Thiodiphenylamin + 1 Pikrinsäure. Dagegen erhält man ein *holo-chinoides* Pikrat durch Umsetzung von *holo-chinoidem* Perchlorat mit Ammoniumpikrat.

Wir haben, um absolut sicher zu gehen, auch das Sulfoxyd des Thiodiphenylamins nochmals analysiert und die von den Entdeckern Smiles und Barnett gefundene Zusammensetzung bestätigt gefunden.

Aus dem Sulfoxyd des 3.6-Dimethyl-thiodiphenylamins, welches wir aus diesem und Wasserstoffsulfoxyd darstellten, erhielten wir ohne Schwierigkeit das *holo-chinoide* Perchlorat des 3.6-Dimethyl-phenazthioniums, welches ebenfalls kein Krystallwasser enthält. Durch Natriumcarbonat wird es in das Sulfoxyd zurückverwandelt. Wir stellten schließlich auch das noch fehlende *holo-chinoide* Methoxy-phenazthionium-Perchlorat dar.

Experimenteller Teil.

Halbchinoides Bromid des Phenazthioniums,



Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1 g Thiodiphenylamin in 20—30 ccm Äther läßt man aus einer Bürette unter Rühren eine verdünnte etwa 1—2-prozentige ätherische Brom-Lösung so lange hinzufießen, bis die über dem sich rasch absetzenden, graugrünen, krystallinischen Niederschlag stehende Flüssigkeit auf erneuten Zusatz der Brom Lösung nur mehr eine geringe Ausscheidung ergibt. Man saugt dann sogleich ab, wäscht mit Äther, trocknet zunächst an der Luft und dann im Exsiccator.

Zur Analyse wurde eine beliebige Menge des Niederschlags kalt mit einer frisch bereiteten Lösung von Natriumbisulfid-Lösung verrieben, dann bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade digeriert, das ausgeschiedene Thiodiphenylamin abfiltriert, bei 100° getrocknet und gewogen, und im Filtrat das Brom

¹⁾ A. 322, 38 [1902].

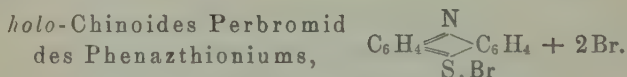
bestimmt. Analyse I, II und III sind mit frisch dargestellten. Analyse IV mit einem 3 Wochen alten Präparat ausgeführt.

I.	Thiodiphenylamin	: Brom	= 1 : 0.972,
II.	»	: »	= 1 : 0.960,
III.	»	: »	= 1 : 1.030,
IV.	»	: »	= 1 : 0.81.

Das letzte Resultat zeigt, daß beim Aufbewahren langsam ionisierbares Brom verschwindet, entweder infolge einfacher Dissoziation oder, was wahrscheinlicher, infolge von Substitution im Kerne. Letzteres wird natürlich nach vorstehender Methode nicht gefunden.

Das bei den Analysen I—III erhaltene Thiodiphenylamin zeigte sofort einen nur 2—3° zu niedrigen Schmelzpunkt, erwies sich als frei von Brom und war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol chemisch rein.

In kaltem, etwas mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser löst sich das Salz etwas langsam mit der charakteristischen grünlichen Orangefärbung der halbchinoiden Phenazthionium-Salze. Die gleiche Farbe zeigt die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Obwohl demnach dem Resultate der Analyse zufolge das Verhältnis von Brom zu Thiodiphenylamin = 1 : 1 ist, also dem *holo*-chinoiden Salze entspricht, kann in betreff der teilchinoiden Natur der Verbindung ein Zweifel nicht bestehen bleiben und es ergibt sich dann die vorstehende Formel.



Versetzt man eine bei Zimmertemperatur gesättigte Thiodiphenylamin-Lösung in Äther mit einer ziemlich konzentrierten ätherischen Brom-Lösung in bedeutendem Überschuß, so wird der anfangs olivengrüne Niederschlag rasch hellbraunrot. Sobald diese Farbe konstant ist, saugt man ab und wäscht mit Äther. Man kann dieselbe Substanz auch in Eisessig-Lösung darstellen, indem man z. B. zu einer Lösung von 0.25 g Thiodiphenylamin in 20 ccm Eisessig von Zimmertemperatur rasch unter Umrühren und äußerer Kühlung mit Eis eine ziemlich konzentrierte (etwa 5%) Eisessig-Brom-Lösung so lange hinzufügt, bis der zuerst entstandene Niederschlag schön rot geworden ist und die darüberstehende Flüssigkeit durch gelöstes Brom hellorange gefärbt ist. Man saugt sofort ab und wäscht gründlich mit Äther.

Wie die unter Anwendung von Bisulfit nach weiter oben mitgeteiltem Verfahren ausgeführte Analyse ergab, handelt es sich bei beiden Präparaten um ein Perbromid des Phenazthioniums und zwar um ein Tribromid.

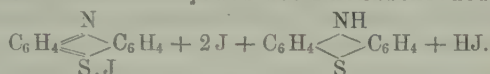
I.	Thiodiphenylamin :	Brom	=	1 : 2.975,
II.	»	:	»	= 1 : 3.10 ¹⁾ ,
III.	»	:	»	= 1 : 3.16,
IV.	»	:	»	= 1 : 2.62.

Analyse I ist mit frisch aus ätherischer. Analyse II und III mit frisch aus Eisessig-Lösung dargestellter Substanz, Analyse IV dagegen mit einem ein paar Tage alten Präparate ausgeführt, welches teilweise zersetzt war.

Probe I, II und III lieferten reines Thiodiphenylamin; Kern-Substitution war demnach nicht eingetreten.

Das Tribromid bildet hellbräunlichrote Blättchen, welche bei genügender Größe einen schwachen bläulichen Oberflächenschimmer zeigen. In Wasser löst es sich, wenn frisch dargestellt, ziemlich leicht mit bräunlich blutroter Farbe unter Dissoziation in Brom und *hologhinoides* Phenazthioniumbromid auf. Diese Lösung riecht deutlich nach Brom, wird aber bald violettrot, indem dieses verschwindet. Hierbei entsteht Phenazthion.

Halbchinoides Periodid des Phenazthioniums,

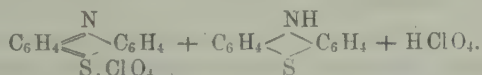


Wir haben diesen Körper, den Pummerer und Gaßner für eine Verbindung von *hologhinoidem* Jodid mit Jodwasserstoff ansehen, nach ihren Angaben dargestellt und nochmals analysiert.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{J}_4$. Ber. J 56.07. Gef. J 55.92.

Den Angaben der Autoren über die Eigenschaften haben wir nichts hinzuzufügen.

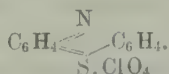
Halbchinoides Perchlorat des Phenazthioniums,



Das Salz enthält, bei Zimmertemperatur im Exsiccator getrocknet, kein Krystallwasser.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2\text{O}_8$. Ber. C 48.24, H 3.01.²⁾
Gef. » 48.42, » 3.16.

hologhinoides Perchlorat des Phenazthioniums,



Dargestellt nach Pummerer und Gaßner. Violettbraun glänzende Nadelchen, in viel kaltem Wasser mit gelblich-blutroter Farbe, in kon-

¹⁾ Die Krystalle des Präparates aus Eisessig enthalten offenbar etwas Brom mechanisch adsorbiert.

²⁾ Die in dieser Arbeit mitgeteilten Elementaranalysen sind von Hrn. Diserens ausgeführt.

zentrierter Schwefel-säure und starker Überchlorsäure mit gelblichgrüner Farbe löslich. Die verdünnte wäßrige Lösung hält sich bei 0° während kurzer Zeit fast unverändert. Die Analyse ergab jedoch, daß das exsiccator-trockne Salz wasserfrei ist.

$C_{12}H_8NSClO_4$. Ber. C 48.40, H 2.69.
Gef. » 48.50, 48.23, » 2.88, 2.91.

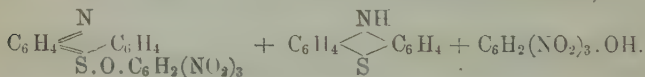
holo-Chinoides Pikrat
des Phenazthioniums, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S.O.C}_6H_2(NO_2)_3 \end{array} C_6H_4$.

0.3--0.4 g frisch dargestelltes, noch feuchtes Perchlorat werden unter heftigem Schütteln in 400 ccm Wasser von 10° aufgelöst, ohne den Eintritt klarer Auflösung zu erwarten, sofort in eine kalt gesättigte, wäßrige Lösung von 1—2 g Ammoniumpikrat durch eine Nutsche mit großer Filtrierfläche filtriert und mit etwa 100 ccm Wasser nachgewaschen. Auf dem Filter bleibt etwas halbchinoides Pikrat, während sich im Filtrat das *holo*-chinoides Salz ziemlich vollständig in Gestalt schwarzer, etwas violettschimmernder Nadelchen ausscheidet. Diese werden sofort abgesaugt und mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen. Zur Analyse wurde im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Die Bestimmung der Pikrinsäure als Ammoniumpikrat ergab:

$C_{18}H_{10}N_4O_7S$. Ber. Pikrinsäure 53.75. Gef. Pikrinsäure 54.00.

In kaltem Wasser ist das Salz etwas mit gelbroter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit der gelblich-grünen Farbe der *holo*-chinoiden Salze löslich.

Halbchinoides Pikrate des Phenazthioniums,



Wir haben sowohl die längst bekannte grüne, wie auch die von Pummerer und Gaßner entdeckte rotbraune Modifikation dargestellt und in beiden Salzen den Gehalt von Pikrinsäure als Ammoniumpikrat bestimmt.

Ber. für vorstehende Formel. Pikrinsäure 53.62.

Gef. im grünen Pikrat » 53.76.

» » braunen » » 53.81.

Die von Pummerer und Gaßner, sowie die früher von dem einen von uns gefundene Zusammensetzung erscheint somit bestätigt. Aus der Verschiedenheit mit dem vorstehend beschriebenen *holo*-chinoiden Pikrat sowie aus der Tatsache, daß sich das braune wie das grüne Salz in konzentrierter Schwefelsäure mit der grünlich-orange-Farbe der halbchinoiden Salze lösen, folgt jedoch mit Sicherheit, daß es sich um diese handelt. Wahrscheinlich ist das grüne Salz eine polymere Modifikation des braunen. Eine solche Annahme ist uns sympathischer wie der Glaube an Chromoisomerie.

Halbchinoide Sulfate des Phenazthioniums.

Ein solches wahrscheinlich saures Salz bildet sich sehr einfach, wenn man in gekühlte, reine konzentrierte Schwefelsäure gepulvertes Thiodiphenylamin einträgt, so lange sich dieses noch leicht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd auflöst und dann die dunkle, stark nach Schwefeldioxyd riechende Lösung in einer Porzellanschale unter einer Glasglocke über Wasser während einiger Tage stehen läßt. Sobald man kein Wachsen der bald sich ausscheidenden, oft zolllangen, mehrere Millimeter dicken, wie Glanzkohle aussehenden Krystalle mehr bemerkt, gießt man die Mutterlauge ab und wäscht die Krystalle durch wiederholtes Dekantieren mit Eiswasser.

In gepulvertem Zustande löst sich dieses Salz in kaltem reinem Wasser ziemlich leicht mit der charakteristischen grünlich-orangegelben Farbe auf. Bei Gegenwart von etwas freier Schwefelsäure ziemlich haltbar, zersetzt sich die Lösung langsam bei Zimmertemperatur, innerhalb einiger Minuten bei Siedehitze, unter Trübung und Rotfärbung, wobei ein Gemisch von Thiodiphenylamin und Phenazthion entsteht. Aus siedendem Eisessig läßt sich das Salz in kleinen Mengen unter Vermeidung zu langen Erhitzens umkrystallisieren. Man erhält so kleine dunkelbraune Körnchen, welche etwas mehr Schwefelsäure enthalten, als dem normalen Sulfat entspricht.

$(C_{12}H_9NS)_2SO_4$. Ber. SO_3 16.26. Gef. SO_3 18.74, 18.72.

Beide Salze sind halbchinoid, wie mit aller Sicherheit aus dem optischen Verhalten zu schließen ist¹⁾. Das

holo-chinoide Sulfat des Phenazthioniums

konnte bisher nur in Lösung erhalten werden. Es entsteht, wie bereits mitgeteilt²⁾, entweder durch Oxydation einer Lösung des halbchinoiden Salzes in konzentrierter Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd, oder durch Auflösen von Thiodiphenylamin-sulfoxyd in derselben Säure. Ein Versuch, es durch vorsichtigen Eiszusatz zu einer solchen Lösung krystallisiert zu erhalten, gelang nicht. Hierzu trägt noch der Umstand bei, daß es durch Wasser sehr leicht hydrolysiert und zum Sulfoxyd umgelagert wird, welches sich alsdann an Stelle des Sulfats ausscheidet.

holo-Chinoides Nitrat des Phenazthioniums.

Ein solches entsteht wahrscheinlich als Zwischenprodukt, wenn man nach den Angaben von Bernthsen gepulvertes Thiodiphenylamin zwecks Überführung in die nitrierten Sulfoxyde mit Salpetersäure be-

¹⁾ B. 47, 2978 [1914].

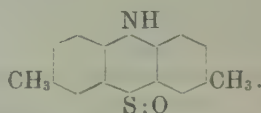
²⁾ B. 47, 2978 [1914].

handelt. Die Masse färbt sich hierbei immer zuerst schokoladenbraun, und man kann die Bildung ebensolcher Krystalle beobachten. Diese bleiben jedoch nur ganz kurze Zeit bestehen. Es tritt schnell Aufhellung und Gelbfärbung ein, indem ein Gemisch nitrierter Sulfoxyde resultiert. Versuche, das Nitrat aus Thiodiphenylaminsulfoxyd und von niederen Stickoxyden befreiter Salpetersäure darzustellen, sind daran gescheitert, daß selbst mit relativ verdünnter Salpetersäure schnell Nitrierung eintrat. Ist aber die Säure stark verdünnt, so wirkt sie auf das Sulfoxyd nicht ein. Ein halbchinoides Nitrat läßt sich dagegen in dunkelgrünen Krystallen durch Aussalzen einer kalten, schwach schwefelsauren Lösung des Sulfats mit festem Natriumnitrat erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und der Analyse zufolge nach Trocknen im Exsiccator wasserfrei.

$C_{24}H_{18}N_1S_2O_6$. Ber. C 55.17, H 3.44.

Gef. » 54.80, » 3.65.

Sulfoxyd des 3.6-Dimethyl-
thiodiphenylamins,



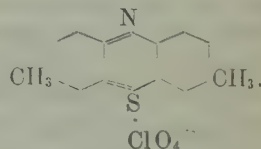
Man erhält den Körper durch Erwärmen einer mit etwas überschüssigem Wasserstoffsulfoxyd versetzten alkoholischen Lösung der Stammsubstanz bis beinahe zum Sieden, wobei er sich schon in der Hitze in Gestalt gelblichweißer langer Nadeln größtenteils ausscheidet. Sobald nach einigen Stunden eine Zunahme der Krystall-Ausscheidung nicht mehr bemerkbar ist, kühlt man ab, saugt ab und wäscht mit Alkohol. Zur Analyse wurde eine Probe einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann unter Zersetzung bei ungefähr 259°. Bei 110° getrocknet.

$C_{14}H_{13}NSO$. Ber. C 69.13, H 5.35.

Gef. » 69.04, » 5.43.

In Wasser unlöslich, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wird durch starke Säuren in Salze des 3.6-Dimethylphenazthioniums umgewandelt.

holo-Chinoides Perchlorat des
3.6-Dimethylphenazthioniums,



Dessen Darstellung bereitet keinerlei Schwierigkeiten, wenn man das Sulfoxyd in der eben nötigen Menge kalter Überchlorsäure von 70% löst und die in dicker Schicht graugrünliche, in dünner rosa-

Farbene Lösung vorsichtig mit Eis versetzt. Es scheidet sich so in braunroten glänzenden Nadelchen sehr vollständig aus, wird abgesaugt und mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen. Die Analyse des bei Zimmertemperatur im Exsiccator getrockneten Salzes ergab, daß es, wie das niedere Homologe, kein Krystallwasser enthält.

$C_{14}H_{12}NSClO_4$. Ber. C 51.61, H 3.65.

Gef. » 51.61, » 3.79.

In kaltem Wasser ist es schwierig mit gelblich-blutroter Farbe löslich. Beim Stehen trübt sich diese Lösung langsam unter Ausscheidung des Sulfoxyds. Natriumcarbonat und Acetat beschleunigen diese Umwandlung sehr erheblich.

Die Chloride des Dimethyl-phenazthioniums sind früher¹⁾ beschrieben, ergänzend ist dazu noch zu bemerken, daß das damals durch Umkrystallisieren des *holo*-chinoiden Salzes erhaltene und analysierte Präparat das halb-chinoide Chlorid²⁾ gewesen ist. Wir haben festgestellt, daß diese Umwandlung immer erfolgt, wenn man den Versuch macht, das *holo*-chinoide Chlorid aus salzsäurem Wasser umzukrystallisieren. Das gleiche Verhalten zeigen die Sulfate³⁾.

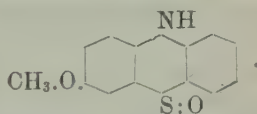
Sulfoxyd des Thio-diphenylamins.

Einige Verbrennungen dieses bei 100° getrockneten Körpers bestätigten die früher gefundene Zusammensetzung.

$C_{12}H_9NSO$. Ber. C 66.97, H 4.18.

Gef. » 67.06, 67.26, » 4.45, 4.63.

Sulfoxyd des 3-Methoxy-thiodiphenylamins,



Man erhält es durch längeres Stehenlassen bei Zimmertemperatur einer in der Wärme gesättigten alkoholischen Lösung von reinem Methoxy-thiodiphenylamin⁴⁾ nach Zusatz der nötigen Menge 30-proz. Wasserstoffsulfoxyds. Die zunächst ausgeschiedenen glänzenden Blättchen des Ausgangsmaterials verschwinden langsam, indem der neue Körper auszukrystallisieren beginnt. Nach 3—4 Tagen vervollständigt man dessen Ausscheidung durch Wasserzusatz, saugt ab und krystallisiert aus wenig Alkohol um. Man erhält so fast weiße, meistens durch Spuren von Phenazthion rosa gefärbte Körnchen, welche bei 198° schmelzen.

¹⁾ B. 39, 915 [1906].

²⁾ Auch das früher erwähnte Nitrat und Jodid sind halbchinoide Salze.

³⁾ B. 47, 2983 unten [1914].

⁴⁾ Der Schmelzpunkt wurde bei 159° gefunden.

Wir haben die Substanz direkt zur Darstellung des *holo-chinoiden* Perchlorats in der eben ausreichenden Menge 70-prozentiger Unterchlorsäure gelöst und das neue Salz durch vorsichtigen Eiszusatz gefällt. Es gleicht vollkommen den übrigen Perchloraten, bildet schokoladenbraune, glitzernde Kryställchen, in kaltem Wasser wenig, leicht unter Zersetzung in heißem löslich. Diese Lösungen sind gelblich-blutrot, während die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und 70-prozentiger Unterchlorsäure in dicker Schicht dunkelgrün, in dünner rosa gefärbt sind. Wie die Analyse der exsiccator-trocknen Substanz ergab, ist das Salz wasserfrei.

$C_{13}H_{10}NSClO_5$. Ber. C 47.63, H 3.05.

Gef. » 47.96, » 3.39.

Das halbachinoide Perchlorat des 3-Methoxy-phenazthioniums ist schon von Pummerer und Gaßner¹⁾ beschrieben. Langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Kochen der Lösung entsteht unter Verseifung der Methoxyl-Gruppe Phenazthion.

Lausanne, 8. Februar 1915. Organ. Laborat. der Universität.

42. P. Friedlaender und S. Littner: Über 12- und 21-Amino-naphthoesäure

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.]

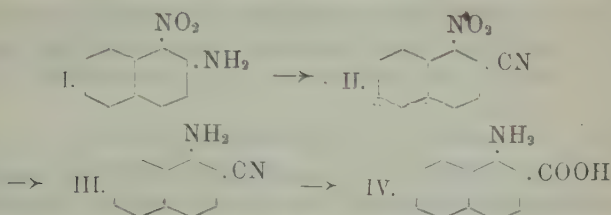
(Eingegangen am 12. Februar 1915.)

Die Übertragung zahlreicher Synthesen von Chinolin-, Chinazolin-, Indol- usw. -Derivaten von der Benzol- auf die Naphthalinreihe ist zurzeit wesentlich dadurch erschwert, daß die *o*-Amino-naphthoesäuren (als die gegebenen Ausgangsprodukte) im Gegensatz zur Anthranilsäure teils nur schwierig zugänglich sind, teils überhaupt noch nicht dargestellt wurden. Von den 3 möglichen Säuren ist nur die 2,3-Amino-naphthoesäure bekannt, welche von R. Möhlau²⁾ durch Erhitzen von 2,3-oxy-naphthoesaurem Natrium mit 35-prozentigem Ammoniak auf 260–280° erhalten wurde. Wir müssen bemerken, daß es uns trotz vielfacher Variationen nie gelang, die von Möhlau angegebene Ausbeute von 10–50% auch nur annähernd zu erreichen. Die Beschaffung einigermaßen größerer Mengen war uns auch mit Hilfe von sehr widerstandsfähigen Autoklaven nicht möglich.

¹⁾ B. 47, 1505 [1914].

²⁾ B. 28, 3096 [1895].

Die Darstellung der bisher unbekannten 2.1- und 1.2-Aminonaphthoesäuren gelingt dagegen unschwer und nach verschiedenen Methoden. Für die 1.2-Säure gingen wir vom 1-Nitro-naphthylamin (I.) aus, in dem sich die NH_2 -Gruppe bequem durch CN ersetzen, die NO_2 -Gruppe zu NH_2 reduzieren läßt. Die Verseifung des so erhältlichen 1-Amino-naphthonitrils (III.) zur Amino-naphthoesäure verläuft glatt:



Zur Gewinnung der isomeren 2.1-Säure wählten wir das nach der Sandmeyerschen Reaktion leicht zugängliche, jetzt auch technisch dargestellte β -Naphthisatin (V.) als Ausgangsmaterial, welches sich durch Oxydation in alkalischer Lösung mit PbO_2 , wenn auch nicht sehr glatt, zur 2.1-Amino-naphthoesäure (VI.) aufspalten läßt:



Beide Säuren besitzen eine für manche Synthesen unbequeme Neigung, bei Gegenwart von Mineralsäuren unter Abspaltung von Kohlensäure in Naphthylamine überzugehen. Bei der 2.1-Aminonaphthoesäure erfolgt diese Zersetzung bereits beim Stehen der verdünnten salzsauren Lösung in der Kälte. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Säuren von der Anthranilsäure daher ebenso wie die entsprechenden Oxy-naphthoesäuren von der Salicylsäure.

1-Nitro-2-naphthylamin (I).

Für die Darstellung empfehlen sich folgende kleine Modifikationen der Angaben von C. Liebermann und P. Jacobson¹⁾.

30 g Acet- β -naphthylamin werden mit 50 g Eisessig angerührt und unter Rühren mit 20 g Salpetersäure (1.4-spez. Gew.) versetzt. Man sorgt durch Wasserkühlung dafür, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Aus der zunächst entstehenden dunkelroten Lösung scheiden sich beim Abkühlen schnell gelbe Krystalle ab, die nach 2–3-stündigem Stehen in der Kälte scharf abgesaugt, mit 50 proz. Essigsäure und einige Mal mit Äther gewaschen und getrocknet werden. Da die Nitrierung nur ca. 5 Minuten dauert, lassen sich in einer Stunde bequem 300–400 g Acetnaphthalid verarbeiten. Das rohe

¹⁾ A. 211, 36.

Nitroprodukt wird mit der 5-fachen Menge Benzol aufgeköcht und nach dem Abkühlen auf 40–45° abgesaugt. Aus der Lösung scheidet sich beim weiteren Abkühlen der größere Teil des 1-Nitro-2-acetnaphthalids in schönen hellgelben Krystallen ab. Der Rest kann durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden. Ausbeute ca. 60% des Acetnaphthalids.

Der Benzolrückstand besteht hauptsächlich aus 2.5- und 2.8-Nitro-acetnaphthalid.

Die Verseifung des Nitroacetnaphthalids wird durch kurzes Kochen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis (unter Vermeidung eines Überschlusses) in wenig Alkohol vorgenommen, das Nitronaphthylamin aus Ligroin (Sdp. 120–140°) umkrystallisiert.

Für die Diazotierung ist folgende Vorschrift der von V. Vesely¹⁾, Orndorf und Caufmann²⁾ vorzuziehen: 18.8 g Nitronaphthylamin werden mit 50 g Schwefelsäure verrührt und zu der fast weißen Suspension des Nitronaphthylamin-sulfats eine Lösung von Nitrit in Schwefelsäure zugegeben, bis in einem mit Wasser verdünntem Tropfen freie salpetrige Säure nachzuweisen ist. Auf Zusatz der 3-fachen Menge Eis entsteht eine rotbraune klare Lösung, die beim Stehen resp. Reiben mit dem Glasstab schnell zu einem Krystallbrei des schwach gelblichen Diazoniumsulfats erstarrt, das nach dem Absaugen und Aufstreichen auf Ton von kaltem Wasser leicht und ohne Rückstand aufgenommen wird. Die wäßrige Lösung ist nur kurze Zeit haltbar. Beim Eingießen in eine Kupfercyanür-Cyankalium-Lösung entsteht in glatter Reaktion

1-Nitro-2-naphthonitril (II),

das dem Kupferniederschlag durch Auskochen mit Ligroin (Sdp. 120–140°) entzogen wird. Man erhält es in bräunlichen Nadeln, die zur völligen Reinigung nochmals aus wenig Benzol umkrystallisiert werden. Schwach gefärbte Nadeln vom Schmp. 138°, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1534 g Subst.: 0.3747 g CO₂, 0.0443 g H₂O. — 0.1558 g Subst.: 0.3795 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1364 g Subst.: 17.6 ccm N (21.5°, 718 mm). — 0.1341 g Subst.: 17.2 ccm N (21.5°, 718 mm).

C₁₁H₆O₂N₂. Ber. C 66.62, H 3.05, N 14.17.

Gef. » 66.62, 66.44, » 3.20, 3.20, » 14.13, 14.05.

Verseifungsversuche mit Alkalien ergaben ein unerwartetes Resultat. Bei mehrstündigem Kochen mit Barytwasser geht das Nitril allmählich in Lösung. Säuren fällen eine weiße Verbindung, die aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 185° krystallisiert und bei der Verbrennung folgende Zahlen gab.

¹⁾ B. 38, 137 [1905]. ²⁾ Am. 14, 51.

0.2442 g Subst.: 0.6271 g CO_2 , 0.0967 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 70.18, H 4.28.

Gef. » 70.04, » 4.40.

Die Verbindung ist stickstofffrei und zeigt alle Eigenschaften der bereits bekannten 1-Oxy-2-naphthoesäure¹⁾ (Schmp. des Methyl-esters 74°). Bei der Einwirkung von Barytwasser wird daher die NO_2 -Gruppe des Nitronaphthonitrils als salpetrige Säure abgespalten, die sich auch in der Lösung nachweisen ließ. Normal verläuft dagegen die Verseifung des

1-Amino-2-naphthonitrils (III).

Die Reduktion des Nitronitrils wird zweckmäßig in folgender Weise vorgenommen. 15 g Eisenfeilspäne werden (im Porzellanbecher) mit 2–3 ccm Eisessig und etwas Wasser versetzt und 5 g Nitril in kleinen Portionen eingetragen, wobei sich die Masse stark erhitzt. Die Reduktion wird durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rühren zu Ende geführt. Man neutralisiert mit Soda und kocht die Reaktionsmasse mehrmals mit Alkohol aus, aus dem sich das Aminonitril beim Versetzen mit Wasser, event. Einengen, in schwach grau gefärbten Blättchen abscheidet. Aus viel heißem Wasser oder Benzol erhält man es in farblosen, sibirglänzenden, feinen Nadeln vom Schmp. 191–192°.

0.1634 g Subst.: 0.4716 g CO_2 , 0.0712 g H_2O . — 0.1588 g Subst.: 0.4567 g CO_2 , 0.0699 g H_2O . — 0.1454 g Subst.: 22.6 ccm N (21°, 720 mm). — 0.1340 g Subst.: 20.4 ccm N (21.5°, 721 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2$. Ber. C 78.50, H 4.79, N 16.68.

Gef. » 78.72, 78.44, » 4.84, 4.89, » 17.10, 16.73.

Schwer löslich in heißem Wasser, in Kohlenwasserstoffen und Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Die basischen Eigenschaften sind nur schwach ausgeprägt.

1-Amino-2-naphthoesäure (IV).

Gegen Alkalien erwies sich das Aminonitril außerordentlich widerstandsfähig; mit Ätzkali tritt erst bei ca. 180° Ammoniak-Entwicklung ein. Bei dieser Temperatur gelingt die Verseifung durch Eintragen in die fünffache Menge geschmolzenen Ätzkalis unter Rühren ziemlich glatt, wenn man darauf achtet, daß 180–190° nicht überschritten werden. Bequemer erreicht man dasselbe Resultat durch mehrstündiges Kochen des Aminonitrils in alkoholischer Lösung mit ca. der doppelten Menge Natrium in Alkohol gelöst. Das in Alkohol

¹⁾ R. Nietzki und A. Gütermann, B. 20, 1274, 2699 [1887].

kaum lösliche Natriumsalz der Aminonaphthoesäure scheidet sich hierbei allmählich in weißen flimmernden Blättchen aus; Essigsäure fällt aus ihrer wäßrigen Lösung die freie Säure aus, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in langen, feinen farblosen Nadeln erhalten wird.

0.1435 g Sbst.: 0.3711 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1661 g Sbst.: 0.4291 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1144 g Sbst.: 8.1 ccm N (21.5°, 719 mm). — 0.1482 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 718 mm).

C₁₁H₉O₂N. Ber. C 70.55, H 4.84, N 7.5,
Gef. » 70.7, 70.45, » 5.1, 4.9, » 7.76, 7.55.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer in heißem, aus dem sie in kleinen Nadelchen krystallisiert, ziemlich schwer löslich in Benzolkohlenwasserstoffen, leichter in Äther, Alkohol und Eisessig. Alle Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Sie schmilzt bei schnellem Erhitzen unter Kohlensäure-Entwicklung bei 205° (bei langsamem früher, 180—200°) und hinterläßt einen öligen, allmählich erstarrenden Rückstand, der mit α-Naphthylamin identifiziert wurde.

Ihre basischen Eigenschaften sind nicht sehr stark ausgeprägt; sie wird von verdünnter Salzsäure wenig mehr als von Wasser gelöst, erst stärkere nimmt sie auf und bildet ein im Überschuß schwer lösliches salzsaures Salz, das durch Wasser dissoziiert wird. Beim Kochen der Lösung tritt Kohlensäureabspaltung ein. Sie läßt sich in normaler Weise diazotieren und gibt mit β-Naphthol einen roten Azofarbstoff.

Das Ammoniumsalz bildet in Wasser leicht lösliche Nadelchen; aus seiner neutralen Lösung fällt Kupferacetat ein hell-graugrünliches, in Essigsäure lösliches Kupfersalz, Silbernitrat ein ziemlich beständiges Silbersalz in weißen krystallinischen Flocken:

0.3488 g Sbst.: 0.1267 g Ag.

C₁₁H₈O₂NAg. Ber. Ag 36.69. Gef. Ag 36.75.

Das Natriumsalz ist in etwas überschüssiger Natronlauge fast unlöslich.

2-Amino-1-naphthoesäure (VI).

Versuche, das Naphthisatin mit Eisessig und Chromsäure zuerst in eine Naphthisatosaure überzuführen, gaben kein befriedigendes Resultat. Eine leidlich glatte Oxydation erfolgt dagegen bei folgendem Verfahren.

Naphthisatin wird mit überschüssiger Natronlauge erwärmt, bis sich das zunächst entstehende dunkelgrüne Naphthisatin-natrium mit hellgelber Farbe als naphthisatinsaures Natrium gelöst hat, das in überschüssiger Lauge schwer löslich ist und sich in glänzenden Blättern

ausscheidet. Man digeriert den Krystallbrei hierauf unter Rühren auf dem Wasserbade so lange unter allmählichem Zusatz von Bleisuperoxydpaste, bis Lösung erfolgt und ein Tropfen der Lösung beim Ansäuern nur noch wenig unverändertes Naphthisatin in roten Flocken abscheidet, fällt nach dem Verdünnen mit Wasser gelöstes Bleioxyd mit Kohlensäure, säuert unter Biszusatz mit Salzsäure an, filtriert von unlöslichen gelblichweißen Produkten ab und scheidet aus dem Filtrat die Amino-naphthoesäure durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bis zur eben beginnenden Kongoreaktion ab. Aus Alkohol fällt sie auf Zusatz von Wasser in farblosen Nadelchen, die bei 126° unter Kohlensäureabspaltung schmelzen.

0.1760 g Sbst.: 0.4547 g CO_2 , 0.0837 g H_2O . — 0.2051 g Sbst.: 0.5313 g CO_2 , 0.0892 g H_2O . — 0.2225 g Sbst.: 14.2 ccm N (21° , 758 mm). — 0.1440 g Sbst.: 9.4 ccm N (21° , 756 mm).

Ber. C 70.55, H 4.84, N 7.5.
Gef. » 70.46, 70.64, » 5.2, 4.83, » 7.39, 7.54.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Säure allmählich auch schon durch Stehenlassen in salzsaurer Lösung in der Kälte, schnell beim Erwärmen. In Wasser ist sie wenig löslich, leicht in Alkohol, Äther und heißem Benzol. In salzsaurer Lösung läßt sie sich diazotieren und liefert dann mit β -Naphthol einen alkalilöslichen roten Azofarbstoff. Ammonium- und Alkalisalze sind leicht löslich. Das Kupfersalz von der Zusammensetzung $(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{N})\text{Cu}$ wurde als graugrüner amorpher Niederschlag erhalten.

Beim Eintragen in Essigsäureanhydrid löst sich die Säure zunächst auf, nach kurzer Zeit scheidet sich die alkalilösliche Acetylverbindung aus, die aus Alkohol in spitzen Nadelchen vom Schmp. $195-196^{\circ}$ krystallisiert.

0.1576 g Sbst.: 0.3943 g CO_2 , 0.0679 g H_2O . — 0.1748 g Sbst.: 0.4368 g CO_2 , 0.0743 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{COOH}$. Ber. C 68.09, H 4.84.
Gef. » 68.2, 68.15, » 4.79, 4.72.

Die Carboxylgruppe ist in der Verbindung wesentlich fester gebunden als in der Aminosäure.

43. H. Kiliani: Über Anhydro-gitalin und über ein Nebenprodukt der Digitoxin-Fabrikation.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 15. Februar 1915.)

Nach Kraft¹⁾ sollte man aus einem wäßrigen Digitalis-Auszuge bei besonders vorsichtigem Arbeiten ein neues wasserlösliches, amorphes, jedoch stark wirksames Glykosid, das »Gitalin«, gewinnen können, dem aber eine höchst merkwürdige Labilität zukäme, insofern es bei längerer Berührung mit fast allen Lösungsmitteln außer Chloroform und kaltem Wasser« überginge in das in Wasser sowie in Chloroform unlösliche und auch in Alkohol äußerst schwer lösliche Anhydro-gitalin nach der Gleichung $C_{28}H_{48}O_{10} - H_2O = C_{28}H_{46}O_9$. Ich habe dann gezeigt, daß Krafts »Gitalin« ein Gemenge ist²⁾, sowie daß das nach meiner Vorschrift³⁾ daraus abscheidbare sog. Anhydro-gitalin schon in dem ursprünglichen »Gitalin« als Gemengteil steckt, und ich bestritt namentlich, »daß diese Substanz erst nachträglich aus einem Gitalinbestandteil durch Wasserabspaltung entsteht«, schlug jedoch vor, den Namen Anhydro-gitalin vorläufig beizubehalten für den »in Chloroform unlöslichen Anteil der Krusten, welche ich aus dem ursprünglichen »Gitalin« durch das Methylalkohol-Chloroform-Äther-Verfahren (nach l. c.) abschied«. Auch jetzt benutze ich im Folgenden noch den gleichen Namen für die gleichartig gewonnene Substanz, lediglich der Einfachheit halber, obwohl er sachlich eigentlich nicht mehr gerechtfertigt erscheint.

Gelegentlich der zitierten Gitalin-Arbeiten war ich nun u. a. auch zu dem Schlusse gekommen, »daß es zwei Arten von Digitoxin geben muß«; war das letztere zutreffend, so durfte man vermuten, daß die Firma E. Merck, welche seit vielen Jahren Digitoxin fabriziert, wohl irgend eine einschlägige praktische Erfahrung gemacht haben würde. Dies ist jedoch nach gefälliger Auskunft der Firma nicht der Fall, andererseits aber stellte mir die Fabrik eine erhebliche Menge eines Nebenproduktes zur Verfügung, welche sie bei der Digitoxin-fabrikation gewonnen hatte und welches wegen seiner ganz auffälligen Schwerlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln Anhydro-gitalin hätte sein können; die unten zu beschreibenden Versuche haben jedoch ergeben, daß dies wieder eine andersartige Substanz ist.

Anhydro-gitalin.

Reinigung: Bei Verarbeitung von 46 g »Gitalin« (welches ich laut früherer Mitteilung der Firma C. F. Boehringer & Söhne ver-

¹⁾ Ar. 250, 118 [1912]. ²⁾ Ar. 252, 13 [1914]. ³⁾ Ar. 251, 566 [1913].

dankte) hatte ich 10.5 g als »in Chloroform unlöslichen Anteil der (durch Äther gefällten) Krusten« gewonnen. Dies war aber noch keineswegs reines Anhydro-gitalin; solches gewann ich daraus auf folgendem Wege: jene 10.5 g wurden mit 20 Tln. Methylalkohol-Chloroform (gleiche Vol.) übergossen und unter häufigem Umschwenken einige Stunden stehen gelassen, dabei blieben 2.65 g (vakuumtrocken gewogen) ungelöst (Fraktion I); zur abfiltrierten Lösung wurden allmählich 450 g Äther gegeben und die sofort trüb gewordene Mischung behufs möglichst vollständiger Fällung 4 Tage im verschlossenen Kolben aufbewahrt, dann der feinkörnige Niederschlag (Fraktion II) auf glattem Filter gesammelt, reichlich mit Äther gewaschen, im Vakuum getrocknet und nochmals mit 4 Tln. Methylalkohol ausgezogen, welcher noch einen kleinen Prozentsatz von Beimengungen aufnahm; die abermals im Vakuum getrocknete Fraktion II wog schließlich 3.46 g und erwies sich als identisch mit I; von den als Ausgangsmaterial benutzten 10.5 g bestanden also nur $(2.65 + 3.46) = 6.11$ g oder 58% aus wirklichem Anhydro-gitalin, das bis 250° fast rein weiß bleibt, dann allmählich sintert, aber erst bei 255° zum eigentlichen Abschmelzen kommt. Die Analysen ergaben wesentlich andere Werte als Kraft angibt:

0.181 g vakuumtr. Sbst.: 0.4098 g CO₂, 0.1234 g H₂O. — 0.1833 g vakuumtr. Sbst.: 0.4148 g CO₂, 0.1335 g H₂O.

C₃₃H₅₂O₁₂. Ber. C 61.84, H 8.10.

Gef. » 61.75, 61.72, » 8.25, 8.15.

Kraft: » » 63.59—64.00, » 8.77—9.13.

Diese Abweichung erscheint aber leicht begreiflich: Kraft hatte höchstwahrscheinlich¹⁾ auch das zu den Analysen benutzte Material nach seiner Erhitzungsmethode (welche nach meinem früheren Befunde partielle Hydrolyse bedingt), aus dem »Gitalin« abgeschieden, und dann war es verunreinigt durch einen gewissen Prozentsatz eines gleichzeitig entstandenen Genins, welches ja naturgemäß reicher an Kohlenstoff sein muß. Mein Befund steht übrigens in bestem Einklange mit den Ergebnissen der

Spaltung: 4.57 g reinstes Anhydro-gitalin im Kolben mit 10 Gew.-Tln. 0.5-prozentiger »Spaltungssäure«²⁾ durch Umschwenken (bis zu gleichmäßiger Benetzung) vermischt, dann am Rückfluß in rasch angeheiztem, lebhaft kochendem Wasser 20 Min. erhitzt (wobei namentlich gegen Schluß nochmals umzuschwenken ist) lieferten klare,

¹⁾ Kraft ist inzwischen gestorben.

²⁾ 100 cem 50-proz. Alkohol versetzt mit 1 cem konzentrierter Salzsäure (1.19). Vergl. Ar. 251, 573 [1913].

nur ganz schwach gelb gefärbte Lösung; dann erzeugte der sofortige Zusatz von 10 Tln. Wasser einen voluminösen Gallertniederschlag, der aber rasch zu krystallisieren begann; er wurde erst nach 24 Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet: Ausbeute 1.7934 g oder 39.2 %. Wären Krafts Glykosidformel und seine Spaltungsgleichung $C_{28}H_{46}O_9 = C_{22}H_{34}O_5 + C_6H_{12}O_4$ richtig, so sollten 71.9 % Genin entstehen; ein kleiner Prozentsatz des jeweils gebildeten Genins bleibt zwar immer unter den beschriebenen Bedingungen in dem abgesaugten (alkohol- und zuckerhaltigen) Filtrate gelöst und ein anderer kleiner Anteil wurde verharzt, niemals aber erreicht dieser Betrag bei normal verlaufender Spaltung eine solche Höhe, wie sie hier vorliegen müßte; die tatsächlich gefundene Ausbeute¹⁾ wird dagegen recht gut verständlich, wenn man für das Glykosid die oben aus den Analysen abgeleitete Formel $C_{33}H_{52}O_{12}$ einsetzt und annimmt, daß in demselben (ebenso wie im Digitoxin)²⁾ zwei Zuckerreste enthalten sind:



wonach 56.6 % Genin zu erwarten sind. Hierzu stimmen auch die Analysen des gereinigten Genins; das Rohprodukt wurde in 15 Tln. kochendem 96-prozentigem Alkohol aufgenommen und die mittels Blutkoble entfärbte Lösung lieferte rasch weiße Würzchen.

0.1682 g vakuumtr. Sbst.: 0.4262 g CO_2 , 0.1268 g H_2O . — 0.1311 g Sbst.: 0.334 g CO_2 , 0.1014 g H_2O .

$C_{21}H_{30}O_5$. Ber. C 69,57 H 8,35.

Gef. » 69.11, 69.48, » 8.44, 8.65.

Kraft: » » 70.0 (Mittel), » 9.0 (Mittel).

Gegen Eisen-Eisessig-Schwefelsäure verhält sich mein Anhydrogenitaligenin genau wie dasjenige von Kraft; zuerst goldgelbe Lösung, dann rasch Rotfärbung und schließlich ein prächtiges Rotviolett, letzteres namentlich beim Schütteln an der Oberfläche zu beobachten³⁾. Ein sehr auffälliger Unterschied zeigte sich aber im Schmelzpunkte: Kraft gibt 216—219° an, und ich selbst habe an seinem Originalpräparate, von welchem er mir einige Zentigramm gesandt hatte, das gleiche beobachtet; mein Genin dagegen schmolz glatt bei 200°, woran nochmaliges Umkrystallisieren nichts änderte. Auch hier dürfte es sich bei Krafts Material wieder um eine Beimengung handeln, vermutlich um einen gewissen Prozentsatz ungespalten gebliebenen Glykosids, weil er behufs Spaltung nur »5 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt« hatte⁴⁾.

¹⁾ Kraft hat übrigens selbst nur 37 % Genin-Niederschlag gefunden.

²⁾ B. 31, 2457 [1898]. ³⁾ Vergl. Ar. 251, 583 [1913]. ⁴⁾ l. c. S. 131.

Bezüglich des aus dem Glykosid entstandenen Zuckers hatte Kraft sich auf Bestimmung des Schmelzpunktes (101°) und Beobachtung der Blaufärbung mit Eisen-Eisessig-Schwefelsäure beschränkt und aus beiden geschlossen, daß Digitoxose vorliegt. Ich habe diese Beweisführung ergänzt durch die Analyse: das Filtrat vom rohen Genin-Niederschlag, durch zweimaliges Schütteln mit Chloroform von Resten wasserunlöslicher Stoffe befreit, dann zur Entfernung der Salzsäure mit Silbercarbonat behandelt, bei circa 35° auf kleines Volumen gebracht und schließlich im Vakuum zum Sirup konzentriert, reagierte sofort auf Impfung mit Digitoxose; damit diese aber möglichst vollständig auskrystallisiert, muß man den Sirup nochmals in wenig Wasser aufnehmen und noch zweimal mit Chloroform extrahieren; die neuerdings zum Sirup verdickte wäßrige Lösung erstarrte jetzt sehr vollständig, die auf Ton gestrichenen Krystalle zeigten den Schmp. 101° und die richtige Zusammensetzung:

0.1507 g vakuumtr. Subst.: 0.271 g CO_2 , 0.1084 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 48.61, H 8.17.

Gef. » 49.04, » 8.05.

Was ich oben über die Zusammensetzung des reinen Anhydrogitalins und des zugehörigen Genins anführte, bestätigt aufs neue mein bei anderer Gelegenheit ausgesprochenes Urteil¹⁾:

»Das Anhydrogitalin war der an sich am schwersten lösliche Bestandteil von Krafts »Gitalin«, der sich aus allen Lösungsmitteln relativ rasch in krystallinischer und damit schwer löslich gewordener Form absetzte, und diese rein physikalische Abscheidung hat Kraft für die Folge eines chemischen Vorganges, einer Anhydridbildung, angesehen, eine Auffassung, in welcher er noch unterstützt wurde durch das sicher rein zufällige Zusammenstimmen der einschlägigen Analysen; die Verkenntung solcher Löslichkeits-Änderungen war nach meiner festen Überzeugung hauptsächlich daran schuld, daß Krafts sicher mühevollen und fleißigen Digitalis-Arbeit so völlig auf Abwege geriet.«

Schwer lösliches Nebenprodukt der Digitoxin-Fabrikation.

Die Firma E. Merck hatte mir zwei hier einschlägige Präparate übersandt, das eine (I) im Gewichte von 65 g, das zweite (II) 270 g betragend, beide versehen mit dem Vermerk »bei der Darstellung des Digitoxins als Nebenprodukt gewonnen, ursprünglich in Chloroform löslich, im Verlauf der Fabrikation unlöslich werdend«. Ich vermute

¹⁾ Apotheker-Ztg. 1914, Nr. 51.

aber, daß es sich auch in diesem Falle nur um eine Löslichkeits-Änderung in dem soeben besprochenen Sinne handelt: durch die allmähliche Wegnahme eines hohen Prozentsatzes von Digitoxin (und vielleicht anderer Begleitstoffe) gelangt erst die an sich schon vorhandene Schwerlöslichkeit der reinen Substanz zur Geltung und Beobachtung.

Das Präparat I bestand aus derben Stücken zumeist von weißer Farbe, die aber nach dem Zerstoßen manchmal Einschlüsse von dunklerer Masse erkennen ließen; II erschien mehr weißgrün und enthielt etwas mehr von solcher Beimengung, vereinzelt sogar in Form von Klumpen, welche einfach mechanisch ausgesondert werden konnten. Verschiedenartige kleine Vorproben lehrten bald, daß die Hauptmasse von I und II identisch sein dürfte, weshalb sofort beide vereinigt wurden, und daß die erwähnten dunklen Einschlüsse sowie die mehr gleichmäßige Durchdringung von II mit grünem Farbstoff höchstwahrscheinlich im Chlorophyll der verarbeiteten Digitalisblätter ihren Ursprung hatten. Die Hauptmenge des anhaftenden Farbstoffes ließ sich leicht entfernen durch zweitägiges Stehenlassen des fein gepulverten Materials mit der vierfachen Menge Methylalkohol unter häufigem Umschwenken, Absaugen und Nachwaschen mit dem gleichen Lösungsmittel; in die Lösung gingen dabei nur ca. 6% des Rohmaterials über, der tiefgrüne Verdunstungsrückstand des Methylalkohols war zugleich klebrig-schmierig und schwer austrocknend, er wurde deshalb einfach beseitigt. Große Schwierigkeiten ergaben sich aber dann bei den Versuchen, den ungelöst gebliebenen Anteil der Masse völlig zu reinigen; sie hält die letzten Reste des Farbstoffes außerordentlich zäh fest, sie ist überdies ebenso wie das Anhydrodigitalin in allen üblichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich, auch mit kochendem Alkohol usw. läßt sich nichts erreichen. Nur von Pyridin wird sie verhältnismäßig leicht (etwa 1 : 7) aufgenommen, verdünnt man aber dann mit Wasser, so fällt 1. der Farbstoff wieder mit heraus, wobei auch vorherige Behandlung mit Blutkohle nichts hilft, 2. ist die Fällung auch bei Anwendung von viel Wasser immer eine sehr unvollständige: erst wenn man das Pyridin mit Säure neutralisiert, bekommt man starke Fällung, die wiederum den Farbstoff einschließt, so daß ich schließlich nach vielerlei vergeblichen Versuchen zu dem Entschluß kam, auf die weitere Reinigung der mit Methylalkohol extrahierten Masse ganz zu verzichten und zu versuchen, ob nicht wenigstens die Spaltungsprodukte leichter in reinem Zustand gewinnbar und irgendwie verwertbar seien. Dies gelang recht gut; ich gewann in sehr guter Ausbeute einerseits ein schön krystallisierendes Genin, dem wahrscheinlich die Formel $C_{22}H_{32}O_6$ zukommt

$$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \underset{\gamma}{\text{CH}(\text{OH})} \cdot \underset{\beta}{\text{CH}(\text{OH})} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}.$$

Der Genin-Niederschlag (A + B) schließt fast den ganzen, dem ursprünglichen Glykosid anhaftenden Farbstoff (oder vielleicht auch dessen Zersetzungsprodukte) ein; aus mancherlei Vorversuchen mit kleinen Mengen Substanz ergab sich, daß zum ersten Umkrystallisieren des Genins und zur Beseitigung des Farbstoffs am besten 50-prozentige Essigsäure benutzt wird, daß aber dem so gereinigten Produkte äußerst fest Essigsäure anhaftet, so daß am Schlusse nochmaliges Umkrystallisieren aus 95-prozentigem Alkohol unerläßlich ist.

24*

1 Tl. rohes Genin + 4 Tle. 50-prozentiger Essigsäure werden im Kolben am Rückfluß zunächst im kochenden Wasser angeheizt, bis die (mehrfach umzuschwenkende) Mischung dünnbreiig geworden ist, dann auf Drahtnetz weiter erhitzt bis zum beginnenden Kochen, wodurch gerade völlige Auflösung erzielt wird; beim Erkalten beginnt sofort reichliche Krystallisation I, diese wird nach 5—6 Stunden abgesaugt, zuerst mit 30-prozentiger Essigsäure, schließlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet; sie beträgt circa 70% des Rohprodukts, ist aber noch grün gefärbt, die grünrote Mutterlauge dagegen ist so reich an harzigen Stoffen, daß es sich kaum lohnt, die geringe Menge des darin noch steckenden Genins herauszuarbeiten. Je 1 Tl. vakuumtrockne Krystallisation I wird hierauf in 20 Tln. 50-prozentiger Essigsäure kochend am Rückfluß gelöst, auf je 20 g Substanz werden dann 3 g Blutkohle zugegeben, nochmals 5 Minuten gekocht und durch Heiztrichter filtriert¹⁾; der grüne Farbstoff wurde dadurch vollständig beseitigt, denn die Lösung ist jetzt nur mehr gelbrot, sie liefert beim Erkalten eine rein weiße blättrige Krystallisation Ia, welche nach 24 Stunden abgesaugt, erst mit 30-prozentiger Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum nochmals aus 12 Tln. kochendem 95-prozentigem Alkohol umkrystallisiert wird, um wie oben hervorgehoben, die letzten Reste der festhaftenden Essigsäure wegzunehmen.

Auch für die Verarbeitung der Essigsäure-Mutterlaugen mußte ein besonderes Verfahren ausfindig gemacht werden: direktes Eindampfen dieser Mutterlaugen ist unstatthaft, weil gemäß Kontrollversuch das Genin bei längerem Erhitzen mit Essigsäure teilweise verharzt; andererseits wird es aber auch durch einfachen Zusatz von viel Wasser zu einer essigsäuren Lösung immer nur höchst unvollständig gefällt, obwohl das Genin in Wasser allein kaum merklich löslich ist; man muß vielmehr neutralisieren, am besten mittels Kaliumcarbonats, weil man die erforderliche große Menge davon in ganz konzentrierter Lösung (1 : 1.5) ohne gleichzeitige Erwärmung (wie bei Lauge) zur Anwendung bringen kann; wird nach erfolgter Neutralisation noch etwas mit Wasser verdünnt, so fällt fast alles Genin aus, das leicht auszuwaschen und je nach seiner Qualität neuerdings aus 50-prozentiger Essigsäure oder aus Alkohol umzukrystallisieren ist. Die schließliche Ausbeute an reinem Genin war eine recht gute. Es schmilzt bei 205—206°; es bildet zumeist glänzende Blättchen, die zum Teil an beiden Enden schräg abgeschnitten sind, vielfach aber auch nur am einen und dann am andern Ende winklige Zuspitzung zeigen, vereinzelt kommen auch Nadelwärrchen vor; gegen Lackmus neutral; Eisen-Nisessig-Schwefelsäure-Reaktion genau wie bei Anhydrogitaligenin.

¹⁾ Zum Nachspülen und Auswaschen des Filters benutzt man etwas heiße 50 prozentige Essigsäure, fängt aber diese Waschflüssigkeit getrennt auf und verarbeitet sie mit anderen Mutterlaugen.

0.1569 g vakuumtr. Subst.: 0.3904 g CO₂, 0.1188 g H₂O. -- 0.2188 g Subst.: 0.5418 g CO₂, 0.1628 g H₂O.

C₂₂H₃₂O₆. Ber. C 67.30, H 8.23.

Gef. » 67.86, 67.53, » 8.47, 8.33.

Die Analysen allein würden auch noch C₁₉H₂₈O₅ (ber. C 67.82, H 8.39) oder C₂₆H₃₈O₇ (ber. C 67.49, H 8.29) möglich erscheinen lassen; für die Formel mit C₂₂ spricht aber namentlich das Verhalten des Genins zu Natriumhydroxyd: 1 Tl. Genin + 10 Tle. 50-proz. Alkohol vermischt mit 1 Mol. NaOH, letzteres verwendet als $\frac{1}{2}$ n-Lauge und berechnet auf C₂₂H₃₂O₆, dann $\frac{3}{4}$ Stunden in Druckflasche in kochendem Wasser erhitzt, liefert rasch klare, nur schwach gelbe Lösung, welche nach der angegebenen Zeit nicht mehr auf Phenolphthalein reagiert; verwendet man dagegen das Verhältnis 1 NaOH : C₁₉H₂₈O₅, so bleibt die Phenolphthalein-Reaktion auch nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen bestehen. Beim Erkalten der zuerst angegebenen Mischung wird diese trüb und innerhalb einiger Stunden scheiden sich Krystallnadeln ab, welche durch Absaugen und Waschen mit Wasser leicht zu reinigen sind und vakuumtrocken regelmäßig 7—8% des verwendeten Genins ausmachen; sie enthalten etwa 2.5% Na, und die einzige Elementaranalyse, welche ich bisher davon machen konnte, mißglückte leider, weil eine außerordentlich schwer verbrennliche Kohle verblieb; die Substanz bleibt bis 210° unverändert, bei etwa 225° beginnt Sintern, schließlich Volumenvergrößerung unter Braunfärbung ohne eigentliches Schmelzen; die abfiltrierte Natriumsalzlösung scheint von der gleichen Substanz fast nichts mehr zu enthalten, denn sie trocknet bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure völlig amorph ein¹⁾. Säuert man diese Lösung (nach Verdunstung des Alkohols bei 35°) mit Salzsäure an, so entsteht ein amorpher, aber nach 10—12-stündigem Stehen leicht absaugbarer Niederschlag; dieser wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.2163 g vakuumtr. Subst.: 0.5348 g CO₂, 0.1598 g H₂O, entsprechend C 67.43, H 8.27, also wiederum C₂₂H₃₂O₆.

Hierzu stimmt auch ziemlich eine Titration: 0.3512 g vakuumtr. Subst. mit Alkohol benetzt + 1 Tropfen Phenolphthalein verbrauchten langsam (lactonartig) 9.2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge, gef. Äqu.-Gew. 382, ber. Mol.-Gew. C₂₂H₃₂O₆ 392.3; vom ursprünglichen Genin unterscheidet sich aber das Pro-

¹⁾ Das Auftreten dieses Nebenproduktes (mit recht auffälligen Eigenschaften) muß jedenfalls noch genauer aufgeklärt werden. Gegen die Annahme, daß das analysierte Genin doch noch ein Gemenge gewesen sei, spricht vorläufig die Tatsache, daß nochmaliges Umkrystallisieren des Genins dessen Schmelzpunkt und Zusammensetzung nicht ändert.

dukt wesentlich durch schwach saure Reaktion (nach Benetzung mit 50-proz. Alkohol) und durch den Mangel an Krytallisationsfähigkeit. Bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf das Genin scheint demnach eine Lactonbindung aufgehoben zu werden, während beim folgenden Ansäuern der Natriumsalz-Lösung wenigstens bezüglich der Hauptmasse wieder eine neue entsteht, offenbar mittels eines andern Hydroxyls.

Die bei der Titration entstandene Alkalisalzlösung, verdünnt auf 1:50, gibt mit Chlorbarium und Chlorcalcium (beide 1:10) nur Opalisieren, mit Chlormagnesium (1:2) leichte Trübung, mit Zink- und Kupfersulfat dagegen sofort voluminöse Niederschläge, von welchen der Zinkniederschlag in 12 Stunden feinkörnig wurde.

Das ursprüngliche Natriumsalz wird (nach Verdunstung des beigemischten Alkohols) sehr leicht angegriffen von Permanganat, indem auf je 1 Mol. $C_{22}H_{32}O_6$ 4 At. Sauerstoff verbraucht werden. Genauere Untersuchung der Produkte fehlt noch.

Endlich wurde noch versucht, die Zahl der Hydroxylgruppen im ursprünglichen Genin durch Benzoylierung zu ermitteln. Der erste Versuch mißlang zwar, ist aber bemerkenswert wegen einer Nebenerscheinung:

I. 0.7125 g Genin in nur 10 Tln. Pyridin gelöst ergaben auf Zusatz von 2 cem Benzoylchlorid lebhafte Erwärmung und auffallenderweise ganz starke rot-violette Färbung, etwa wie Phenolphthalein-Alkali; als nach 20 Stunden 40 Tle. Wasser zugefügt wurden, entstand reichlicher, schmutzig-roter, allmählich erstarrender Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen im Vakuum ziegelrot erschien, aber sich nicht reinigen ließ; er ist ziemlich leicht löslich in Xylol oder Benzol, am leichtesten in Aceton, Chloroform oder Essigäther; diese Lösungen lassen sich aber durch Blutkohle nicht entfärben, mit gewöhnlichem Äther geben sie voluminöse, amorphe und wieder gefärbte Niederschläge, die überdies im Waschäther nicht unlöslich sind. Äußerst schwer löslich ist das Produkt in Methyl- und in Äthylalkohol, auch beim Kochen immer noch sehr schwer löslich.

II. Unter Wegfall jener Nebenerscheinung erhält man ein reines Produkt auf folgendem Wege: 0.78 g Genin wurden in 50 Tln. Pyridin gelöst, dann unter Kühlung mit Wasser allmählich 2 cem Benzoylchlorid zugegeben; hier entstand nur ganz schwache Hellrotfärbung (etwa wie äußerst verdünntes Ferrirhodanid), nach 18 Stunden erzeugten 75 Tle. Wasser nur schwachen, in der Hauptsache am Glase festklebenden, harzigen Niederschlag; dessen Filtrat lieferte nach Zugabe von weiteren 25 Tln. Wasser über Nacht eine flockige, aus feinen Nadelehen bestehende Fällung und endlich wurden noch glänzende Würzchen von sehr hübsch ausgebildeten, farblosen Säulchen (allerdings nur in minimaler Menge) erhalten; als ich das letztere Filtrat der langsamen Verdunstung über Schwefelsäure derart überließ, daß im wesentlichen nur das Pyridin durch die Schwefelsäure

weggenommen wurde¹⁾; kein scharfer Schmelzpunkt: Zusammensintern bei ca. 190°, die Analyse der Nadelchen stimmt auf ein Dibenzoat.

0.1422 g vakuumtr. Subst.: 0.3768 g CO₂, 0.0859 g H₂O.

C₃₆H₄₀O₈ [= C₂₉H₃₀O₆(C₇H₅O)₂]. Ber. C 71.97, H 6.72.

Gef. » 72.30, » 6.76.

Zuckerlösung C (vergl. S. 339). Diese wurde mittels Silbercarbonats²⁾ von der Salzsäure befreit, bei 35° stark konzentriert, damit zunächst der gelöste Alkohol entfernt wurde, dann wieder mäßig mit Wasser verdünnt und jetzt noch zweimal mit Chloroform geschüttelt, um die letzten Reste von harzigen Beimengungen und Zersetzungsprodukten des Zuckers wegzunehmen³⁾; schließlich wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure zum Sirup eingedickt, der auf Impfung mit Digitoxose sofort reagierte, aber auch bei längerem Stehenlassen über Ätzkali nur etwa zur Hälfte erstarrte. Durch scharfes Absaugen und vorsichtiges Auftropfen des erforderlichen Minimums von absolutem Alkohol gewann ich aus der Gesamtmasse des verarbeiteten Glykosids direkt fast 50 g krystallisierten Zuckers. Die sirupöse Mutterlauge wollte anfänglich gar nicht weiter krystallisieren; sie ließ sich aber wenigstens etwas reinigen durch Aufnahme in wenig absolutem Alkohol und Zusatz des doppelten Volumens von absolutem Äther: der hierdurch erzeugte dunkelgefärbte und klebrige Niederschlag war reich an Asche (viel Calcium und Kalium, wenig Magnesium); aus der abgossenen (oder auch filtrierten) Lösung konnten dann durch Verdunstung bis zum dicken Sirup und Aufbewahrung über Ätzkali nochmals etwa 20 g krystallisierten Zuckers gewonnen werden. Der Mutterlauge-Rest (ca. 65 g) war in keiner Weise mehr zum Krystallisieren zu bringen, trotzdem bestand er aber, wie unten gezeigt wird, im wesentlichen noch aus dem gleichen Zucker: Ein besonders charakteristisches Beispiel für die Störung der Krystallisationsfähigkeit durch einen relativ kleinen Prozentsatz von Beimengungen, wie sie auch mir trotz ausgiebiger Erfahrungen auf diesem Gebiete bei einer

¹⁾ Vermutlich wäre es besser, die Hauptmenge des Pyridins durch Salzsäure zu neutralisieren und dadurch die Ausscheidung des Benzoylderivates zu veranlassen.

²⁾ s. Ar. 252, 30 Anm.

³⁾ Da gerade die letzteren Zersetzungsprodukte besonders leicht von Äther aufgenommen werden, habe ich bei dieser Gelegenheit das Verhalten einer konzentrierten, wäßrigen Lösung (1:1) von reiner Digitoxose einerseits zu Äther, andererseits zu Chloroform genauer festgelegt: der Äther nimmt dabei sofort 3% des Zuckers auf, das Chloroform nur 1%. Deshalb wurde oben nochmals Chloroform benutzt.

so hervorragend krystallisierenden Zuckerart noch nicht vorgekommen war. Daß die Krystalle aus Digitoxose, $C_6H_{12}O_4$, bestanden, wurde bewiesen durch Schmelzpunkt (101°), Drehung ($[\alpha]_D = +45.6^\circ$), Analyse (gef. C 48.0, H 8.24; ber. C 48.61, H 8.17) und Überführung in Digitoxonsäure, deren Phenylhydrazid und Brucinsalz meinen früheren Beobachtungen entsprachen¹⁾.

Oxydation der Digitoxose durch Salpetersäure.

Zur Überführung der Digitoxose in Dioxy-glutarsäure muß, gemäß der oben gegebenen Konstitutionsformel, ein CH_3 weggesprengt werden; hierzu hielt ich früher die Anwendung von konzentrierter Salpetersäure für nötig; letztere wirkt aber auf den Zucker selbst allzu stürmisch, deshalb habe ich damals zuerst (mittels Brom) Digitoxonsäure bereitet und dann deren Calciumsalz mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt. Man kann aber doch auch verdünnte Salpetersäure und direkt den Zucker verwenden, wenn man in folgender Weise verfährt:

1 Tl. Digitoxose²⁾ wird im Rundkolben, der in schräger Stellung in ein großes Wasserbad eingehängt ist, mit 5 Tln. verdünnter Salpetersäure (1.2) zunächst 12 Stunden auf $30-32^\circ$, dann 24 Stunden auf 50° , hierauf rasch auf 70° und schließlich auf 90° ($70-90^\circ$ etwa 10 Stunden lang) erwärmt, hierauf wird die meist zum dünnen Sirup gewordene Mischung mit Wasser bis auf 40 Tle. verdünnt, auf kochendem Wasser angewärmt, mit Calciumcarbonat (3 g auf je 5 g Zucker) versetzt, $1\frac{1}{2}$ Stunden auf Heiztrichter gekocht (wobei auf den Kolben zweckmäßig ein kleiner Trichter aufgesetzt wird), kochend heiß filtriert und die nur gelb gefärbte Lösung bei 35° langsam verdunstet³⁾ bis zum etwa 7-fachen Gewichte des oxydierten Zuckers; hierbei

¹⁾ B. 41, 656 [1908]; Ar. 251, 579 [1913]. Das Phenylhydrazid hatte ich l. c. in Wasser »sehr leicht« löslich bezeichnet; dieser Ausdruck könnte Irrtum veranlassen: die Löslichkeit ist 1:16.5; beim langsamen Verdunsten solcher wäßrigen Lösung bildet es ziemlich lange eine übersättigte Lösung, bis manchmal plötzlich reichliche Krystallisation entsteht; diese enthält 2 Mol. im Vakuum entfernbare Wasser (gef. 11.5%, ber. 12.4%).

Für die Digitoxose ist bekanntlich besonders charakteristisch die prächtige Blaufärbung, welche sie mit Eisen-Eisessig-Schwefelsäure gibt (Ar. 234, 276 [1896], verbessert Ar. 251, 567 [1913]). Die Mitteilung von E. Fischer (B. 47, 204 [1914]) betr. Glucal veranlaßte mich, festzustellen, daß die Digitoxose auch eine Fichtenspan-Reaktion liefert: 0.02 g in 1 ccm Salzsäure (1.1) färben den Span innerhalb 5 Minuten zuerst grünblau, dann blaugrün, während die Salzsäure nur schwach hellgrün wird. Die zuerst erwähnte Blau-Reaktion ist aber weit empfindlicher. — Mit fuchsin-schwefliger Säure reagiert Digitoxose nicht.

²⁾ Es ist nicht ratsam, mehr als 5 g in einem Kolben zu oxydieren.

³⁾ Vergl. B. 38, 2673 [1905]; 46, 2181 [1913].

entstehen allmählich prächtige, tafel- oder säulenförmige, stark glänzende Krystalle, bestehend aus mesoweinsaurem Calcium (I.), wie unten bewiesen wird; sie werden erst 24 Stunden nach dem Erkalten abfiltriert und mit Wasser gewaschen; Ausbeute ziemlich konstant 0.35 g aus je 5 g Digitoxose.

Das Filtrat vom mesoweinsauren Calcium wird allmählich mit dem gleichen Gewichte 95-prozentigen Alkohols vermischt, der entstandene amorphe Niederschlag nach 12—24 Stunden auf glattem Filter mit etwas 50-prozentigem, dann mit 85-prozentigem und 95-prozentigem, schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen und der letztere noch durch absoluten Äther verdrängt, um den Niederschlag möglichst rasch über Schwefelsäure trocknen zu können.

Aus dem hierbei anfallenden Filtrate kann man durch Eindunsten bis zum Sirup und Fällen mit absolutem Alkohol noch etwas nebenbei entstandenes digitoxonsaures Calcium gewinnen, was sich jedoch nur lohnt, wenn viel Zucker verarbeitet worden war.

Der erwähnte Niederschlag besteht in der Hauptsache aus dioxyglutarsaurem Calcium (II.), er enthält aber meist immer noch kleine Mengen von Nitrat, deshalb nimmt man ihn nochmals in wenig Wasser auf, füllt wieder mit Alkohol und wäscht ihn wie oben aus.

I. Mesoweinsaures Calcium. Das Rohprodukt ist direkt analysenrein:

0.3442 g lufttr. fein zerriebene Substanz bei 105° rasch 0.0519 g H₂O, dann unter ruhigem Verglimmen 0.079 g CaO. — 0.3018 g lufttr. Substanz bei 105° 0.045 g H₂O, dann 0.0694 g CaO.

$C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$. Ber. H₂O 14.88¹⁾, Ca 16.55.
Gef. » 15.08, 14.91, » 16.41, 16.43.

Die gefundenen Zahlen stimmen nun zufällig auch auf

$C_5H_6O_6Ca + 2H_2O$ (ber. H₂O 15.13, Ca 16.82),

so daß ich anfangs glaubte, einer neuen Dioxy-glutarsäure und damit auch einem zweiten Zucker auf der Spur zu sein. Deshalb lag mir viel daran, das hier vorliegende Nebenprodukt der Oxydation mittels einer größeren Menge Substanz möglichst scharf zu charakterisieren; andererseits wollte ich aber doch nicht nahezu die Gesamtmenge meines kostbaren krystallisierten Zuckers diesem einen Zweck opfern, und auf diese Weise kam ich zu dem Entschlusse, zu einer ausgiebigeren Beschaffung von Material die nicht mehr krystallisationsfähige Zucker-Mutterlauge zu verwenden, nachdem ein Vorversuch (mit 5 g Sirup) gezeigt hatte, daß man hieraus qualitativ und quantitativ genau die gleichen Oxydationsprodukte erhält.

¹⁾ Verlust von 2 H₂O bei 105°; vergl. Kekulé und Anschütz, B. 14, 716 [1881]. — Przybytek, B. 17, 1413 [1884].

Zu diesem Zweck wurde der gesamte Mutterlaugen-Sirup (ca. 65 g) kurze Zeit in ein kräftiges Vakuum gebracht, um den beigemengten Alkohol völlig zu beseitigen, dann aber in Portionen von 6—7 g genau nach der oben für krystallisierte Digtoxose gegebenen Vorschrift oxydiert, wobei für die Berechnung der Salpetersäuremenge (auf Grund vielfacher persönlicher Erfahrungen) angenommen wurde, daß der dicke Sirup 75 % Zucker enthielt. So konnte ich schließlich neben viel dioxy-glutarsaurem Salz 3.38 g des schwer löslichen krystallisierten Calciumsalzes gewinnen und damit die folgende Identifizierung durchführen:

Aus der Hauptmenge des Calciumsalzes wurde zunächst durch Erhitzen mit Wasser und der berechneten Menge Oxalsäure, Filtration und Eindampfen bis zum dünnen Sirup die sehr leicht in großen glänzenden Säulen krystallisierende Säure gewonnen; sie begann schon gegen 70° zu sintern, schmolz aber erst bei 130° und nach dem Wiedererstarren sogar erst bei 140°: ebenso verhält sich nach Bischoff und Walden¹⁾ die Mesoweinsäure. Hierzu schien anfänglich die Tatsache nicht zu stimmen, daß meine lufttrocken gemachten Krystalle im Vakuum keinen Gewichtsverlust erlitten, während der *i*-Weinsäure überall 1 H₂O zugeschrieben wird; aber schon Dessaignes²⁾ gibt an, daß die Säure bei rascher Abscheidung auch »kein Krystallwasser« enthalten kann, und er fügt bei: »Aus der Lösung dieser Krystalle in Wasser krystallisiert mit der Zeit wieder die wasserhaltige Säure«; auch dies konnte ich mit meinen Krystallen erreichen. Aus der Analyse der Säure (welche noch eine Spur Calcium enthielt) folgt mit Bestimmtheit, daß sie nicht Dioxy-glutarsäure ist.

0.2633 g vakuumtr. Sbst.: 0.3006 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₅H₈O₆. Ber. C 36.57, H 4.92.

C₄H₆O₆. » » 31.99, » 4.03.

Gef. » 31.14, » 4.15.

Meine Säure ist ferner inaktiv; ihr saures Kaliumsalz krystallisiert sehr leicht; ihr neutrales Kaliumsalz in Lösung 1:15 gibt mit Zinksulfat (1:5), sowie mit Kupfernitrat (1:10) nicht sofort eine Fällung, nach kurzem Stehen beginnt aber (namentlich nach Reiben der Wand) in beiden Fällen Krystallisation und nach 5—6 Stunden ist die Ausscheidung eine sehr reichliche geworden; genau ebenso verhielt sich unter gleichen Bedingungen eine von Kahlbaum bezogene Mesoweinsäure³⁾.

¹⁾ B. 22, 1816 [1889].

²⁾ A., Suppl. II, 245 [1862].

³⁾ Über deren Zinksalz liegen im wesentlichen nur die (bekanntlich unbrauchbaren) Angaben Tanatars vor (B. 13, 1385 [1880]); über das Kupfersalz konnte ich (auffälligerweise) keinerlei Notiz finden.

Zinksalz. a) Aus Digitoxose: derbe Krusten von dichten Würzchen (anscheinend aus Tafeln), leicht auswaschbar; 0.4045 g lufttr., fein zerriebenes Salz bei 105° 0.0834 g H₂O, dann unter ruhigem Verglimmen 0.1213 g ZnO.

b) Aus Kahlbaums Säure: gleiche äußere Erscheinungen; 0.4248 g lufttr. Salz bei 105° 0.0874 g H₂O, 0.1284 g ZnO.

C ₄ H ₄ O ₆ Zn + 3H ₂ O.	Ber. H ₂ O	20.21,	Zn	24.44.
Gef. »	a)	20.62, b)	20.57, »	a) 24.09, b) 24.28.

Kupfersalz. a) Aus Digitoxose: dichte Krusten von kleinen derben Würzchen (Einzelformen nicht erkennbar), sehr hellblau, leicht auswaschbar; 0.3751 g fein gepulvertes lufttr. Salz bei 105° 0.0235 g H₂O, dann unter Aufblähen (Vorsicht!) 0.1218 g CuO.

b) Aus Kahlbaums Säure: gleiche Erscheinungen; 0.3888 g lufttr. Salz bei 105° 0.0244 g H₂O, dann 0.127 g CuO.

C ₄ H ₄ O ₆ Cu + 2H ₂ O.	Ber. H ₂ O ¹⁾	7.28,	Cu	25.67.
Gef. »	a)	6.27, b)	6.28, »	a) 25.94, b) 26.11.

Demnach ist mein Oxydationsprodukt sicher Mesoweinsäure.

II. Dioxy-glutarsaures Calcium. Das Rohprodukt ist ziemlich dunkel gefärbt, infolgedessen auch die freie Säure, welche daraus in bekannter Weise mittels Oxalsäure bereitet wird; ferner bleibt die früher (l. c.) schon mitgeteilte Umwandlung der Säure in ihr gut kristallisierbares Lacton anscheinend immer eine recht unvollständige, so daß es angezeigt war, mit den jetzt vorliegenden größeren Mengen von Material doch nochmals die früher unbefriedigend verlaufene Reinigung über das Chininsalz zu versuchen, was diesmal recht gut gelang. Die stark verdünnte Säurelösung (1:20—30) mit der berechneten Menge Chinin anhydr., 1 Stunde im kochenden Wasser erhitzt und heiß filtriert, lieferte sofort beim Erkalten (oder nötigenfalls nach mäßigem Verdampfen) eine reichliche Menge von großen Nadelwarzen, welche abgesaugt, mit H₂O gewaschen und, weil noch etwas gefärbt, noch feucht in viel kochendem Wasser gelöst, mit Blutkohle gekocht wurden. Die durch Heiztrichter filtrierte farblose Lösung ergab bei entsprechender Konzentration rasch und reichlich rein weiße, glänzende Nadelwarzen, welche (auch nach feinem Zerreiben) an der Luft auffallend langsam konstantes Gewicht annehmen und dann 5 H₂O enthalten; Schmp. 160°.

0.7654 g lufttr. Salz im Vak. über Schwefelsäure rasch 0.0736 g H₂O. — 0.3828 g lufttr. Salz im Vak. über Schwefelsäure rasch 0.0376 g H₂O.

C₅H₈O₆, 2Ch + 5H₂O. Ber. H₂O 9.98. Gef. H₂O 9.62, 9.82.

Dieses reine Chininsalz wurde sodann auf bekanntem Wege (über das Bariumsalz) zuerst in die Säure verwandelt, in der Hoffnung, jetzt eine größere Menge des früher beschriebenen Lactons zu ge-

¹⁾ Verlust von nur 1 Mol. bei 105°.

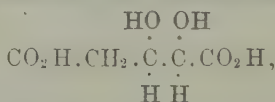
winnen; aber auch diesmal erstarrte der sehr reine, dicke Säuresirup nur sehr unvollkommen, es wird offenbar immer nur ein kleiner Prozentsatz an Lacton gebildet; die im Vakuum über Schwefelsäure möglichst ausgetrocknete Mutterlauge (wohl die eigentliche Säure) ist überdies stark hygroskopisch, das ebenfalls sehr leicht lösliche, krystallisierte Lacton also nur unter sehr erheblichen Verlusten zu gewinnen¹⁾, so daß ich schließlich hierauf verzichtete und mich darauf beschränkte, das Drehungsvermögen der eigentlichen Säure möglichst genau festzustellen auf folgendem Wege: Eine genügend große Menge des Gemisches von Lacton und Säure wurde mit Wasser und Bariumcarbonat $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht, die etwas gefärbte Lösung noch 5 Minuten mit Blutkohle erhitzt, filtriert, zur völlig farblosen Lösung viel Alkohol gegeben, der reichliche, rein weiße Niederschlag des Bariumsalzes²⁾ mit 85-proz., dann mit absolutem Alkohol, schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. *

0.2804 g vakuumtr. Salz: 0.1521 g BaCO_3 .

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6\text{Ba}$. Ber. Ba 45.88. Gef. Ba 45.95.

1.76 g vakuumtrocknes Bariumsalz entsprechend 0.9644 g $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6$, gelöst in der berechneten Menge 4.5-proz. Salzsäure und verdünnt auf 14.2 ccm ergaben im 2-dm-Rohr $\alpha = +0.66^\circ$, folglich $[\alpha]_D = +4.8^\circ$ (ber. auf $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6$).

Die Theorie läßt nun vier α, β -Dioxy-glutarsäuren voraussehen, von welchen je zwei Spiegelbilder zu einander wären. Wegen der oben beschriebenen Auffindung der Mesoweinsäure muß die Dioxy-glutarsäure aus Digitoxose eine der beiden Mesoformen:



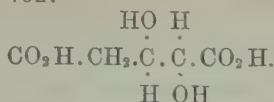
und zwar die rechtsdrehende sein. Diese Mesoformen sind aber auch zu erwarten, wenn man, wie wir dies früher taten³⁾, an die Glutaconsäure zwei Hydroxyle anlagert; die auf letzterem Wege gewonnene Dioxy-glutarsäure war aber inaktiv; sie bildete kein Lacton, hatte wesentlich höheren Schmelzpunkt (164°) und lieferte ein krystallisierbares saures Kaliumsalz, während mir letzteres bei der Säure aus

¹⁾ Eine Probe des früher gewonnenen reinen Lactons in wenig 96-proz. Alkohol gelöst, schied sich auf Zusatz des mehrfachen Volumens Chloroform langsam wieder ab in prächtigen, großen, farblosen Krystallen; leider ist aber dies Verfahren nicht anwendbar auf das Gemisch von Lacton und Säure; das Chloroform fällt hier alles zusammen als dicken Sirup aus.

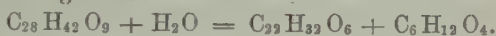
²⁾ Dasselbe ist amorph, nach dem Trocknen (im Vakuum) aber gar nicht leicht löslich in Wasser; eine kalt gesättigte, wäßrige Lösung liefert bei langsamem Verdunsten häutig-körnigen Rückstand. — Amorph sind auch das Strontium- und Cadmiumsalz.

³⁾ Kiliani und Löffler, B. 38, 3624 [1905].

Digitoxose bisher nicht gelang. Vorläufig muß also wohl angenommen werden, daß die Säure aus Glutaconsäure die entsprechende racemische Form darstellt. Die von Löffler und mir (l. c.) aus »Metasaccharopentose« gewonnene α, β -Dioxy-glutarsäure ist die rechtsdrehende Modifikation von:



Schließlich sind noch einige Bemerkungen zu machen über die wahrscheinlichste Formel des Glykosids, welches die Hauptmasse des schwer löslichen Digitoxin-Nebenproduktes ausmacht. Wenn die Formel des Genins $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$ richtig ist (was ich mit der noch reichlich verfügbaren Substanz schärfer zu beweisen gedenke), dann könnte das Glykosid, wenn es nur einen Zuckerrest enthält, $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_9$ sein und seine Spaltung wäre:



Aber dann müßten 75.1 % Genin erhalten werden, und dies stimmt gar nicht zur Beobachtung. Viel wahrscheinlicher ist, daß es zwei Digitoxosereste enthält und $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_{12}$ ist, entsprechend 60 % Genin und der Spaltungsleichung:



Um dies besser zu begründen, habe ich versucht, wenigstens einige Gramm des ursprünglichen Glykosids für die Analyse völlig zu reinigen: nach Beseitigung der Hauptmenge des Farbstoffes mittels Methylalkohols wurde der ungelöste Anteil mit etwa 50 Tln. Methylalkohol-Chloroform (gleiche Vol.) übergossen, wodurch ein sehr erheblicher Anteil gelöst wurde, und aus dieser Lösung fällte ich das Glykosid fraktioniert durch viel Äther wieder aus, unter Beseitigung der ersten, noch stark gefärbten Fraktionen; die letzte, rein weiß aussehende Fällung vom Schmp. 190° wurde analysiert:

0.1496 g vakuumtr. Subst.: 0.3502 g CO_2 , 0.1138 g H_2O .

$\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_{12}$. Ber. C 62.54, H 8.04.

Gef. » 63.85, » 8.51.

Dies stimmt also nur sehr annähernd, aber es fehlt auch der Beweis, daß die zur Analyse benutzte Fraktion einheitlich war¹⁾.

Der Firma E. Merck danke ich auch hier verbindlichst für die freundliche Überlassung des seltenen Materials.

¹⁾ Merkwürdig ist übrigens (aber wahrscheinlich nur Zufall), daß die gefundenen Zahlen sehr gut passen würden zur Formel des Digitoxins: $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_{11}$, ber. C 63.91, H 8.53.

44. A. Bertheim†: Über sekundäre aliphatisch-aromatische Arsinsäuren und deren Reduktionsprodukte, speziell 3.3-Diamino-4.4-dioxy-diphenyl-dimethyl-diarsin¹⁾.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. Februar 1915.)

»Die von Ehrlich geschaffene und so überaus glanzvoll durchgeführte Chemotherapie der Arsenverbindungen hat die chemische Synthese und die biologische Untersuchung äußerst zahlreicher Arsenverbindungen bedingt.

Mit verschwindenden Ausnahmen gehören alle diese Körper zur Klasse der primären aromatischen Arsenverbindungen, d. h. sie enthalten auf einen Benzolkern ein Arsenatom.

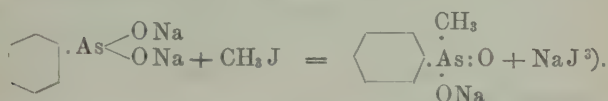
Es erschien daher von großem Interesse, auch weiter solche Substanzen in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, die auf ein Arsenatom mehr als einen organischen Rest enthalten. Sieht man von den bereits bekannten aliphatischen Verbindungen ab, so bieten sich chemisch-systematisch in erster Linie dar solche Körper, welche auf ein Arsenatom einen aliphatischen und einen aromatischen Rest enthalten. Diese Körper erscheinen biologisch interessant, weil einmal in ihrem Benzolkern haptophore Gruppen wie bei den primären Arsenverbindungen angebracht werden können, andererseits stellen sie Verbindungen vom Kakodyltypus dar, und die Kakodylsäure ist eine interessante Substanz, insofern über ihre medizinische Bedeutung die Ansichten sich diametral gegenüberstehen, wie dies zugleich mit einschlägigen Versuchen noch neuerdings von Castelli²⁾ gezeigt worden ist.

¹⁾ Die nachfolgende Arbeit wurde von meinem leider zu früh verstorbenen Mitarbeiter, Hrn. Prof. Dr. A. Bertheim ausgeführt, und die in Anführungszeichen gesetzte Einleitung ist von ihm kurz vor seinem unerwarteten Tode niedergeschrieben worden. Der übrige Teil wurde von Dr. Hugo Bauer nach den hinterlassenen Aufzeichnungen zusammengestellt. Bertheim hat dieses interessante Kapitel der sekundären Arsinsäuren mit seinem bekannten großen Geschick und ganz besonderer Liebe bearbeitet und sich noch über die schönen, prächtig krystallisierten Körper sehr gefreut. In der Tat war es überraschend, daß Verbindungen vom Kakodyltypus im Gegensatz zu den amorphen Arsenverbindungen in solcher schönen Krystallform aufzutreten vermögen. Es ist tief zu beklagen, daß diese Arbeit den Abschluß eines so begabten und seiner Wissenschaft mit solcher Hingabe gewidmeten Lebens darstellen muß.

P. Ehrlich.

²⁾ Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene 16, 605 [1912].

Es sind nun derartige aromatisch-aliphatische sekundäre Arsinverbindungen bisher kaum bekannt gewesen¹⁾. Einen neuen Weg zu ihrer Synthese haben Ehrlich und Bertheim²⁾ beschritten. Sie haben damals die Vermutung ausgesprochen, daß ihre Methode allgemeiner Anwendung fähig sein dürfte. Diese Annahme habe ich nun in vollem Maße bestätigen können. In der Tat, läßt man auf ein beliebiges, primäres aromatisches Arsinoxid bei Gegenwart von Alkali ein Halogenalkyl einwirken, so findet mehr oder minder lebhaft Reaktion statt derart, daß eine sekundäre, aromatisch-aliphatische Arsinsäure gebildet wird:



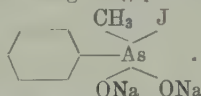
Diese bleibt als Natriumsalz in Lösung, aus der sie durch Ansäuern abgeschieden oder in andern Fällen mit Hilfe besonderer Methoden isoliert werden kann.«

Als besonders reaktionsfähig erwiesen sich die Alkyljodide, während die Chloride sich nur langsam oder erst beim Erwärmen umsetzten. Außer Methyl- und Äthyljodid wurden auch Isoamyljodid und Benzylchlorid, das im Gegensatz zu den rein aliphatischen Chloriden leicht reagierte, in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Die durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenyl-arsinoxid entstehende Phenyl-benzyl-arsinsäure zeigt die interessante Eigenschaft, durch Salzsäure wieder in die Komponenten zurückverwandelt zu werden: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{As}(\text{O} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AsO} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

Der bei Anwendung der Alkyljodide bei der Reaktion sich bildende Jodwasserstoff erwies sich bei der Isolierung der Arsinsäuren als störend und mußte entfernt werden. Durch Zusatz von Silbernitrat bei Gegenwart von Salpetersäure wurde das Jodsilber abgeschieden, und aus dem Filtrat wurde durch Neutralisation mit Ammoniak das Silbersalz der Arsinsäure ausgefällt, aus dem sich dann

¹⁾ Vergl. Winmill, Soc. **101**, 720 ff. [1912]. ²⁾ B. **43**, 925 [1910].

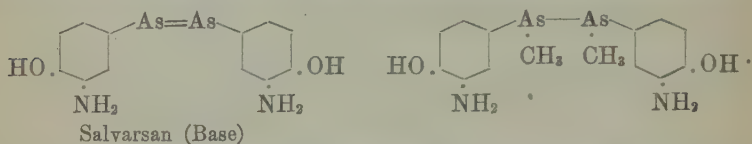
³⁾ Intermediär dürfte ein Anlagerungsprodukt entstehen:



Der Hergang entspricht, wie schon von Ehrlich und Bertheim l. c. bemerkt, der Bildung primärer aliphatischer Arsinsäuren aus Natriumarsenit und Halogenalkyl, also der sogenannten Meyerschen Reaktion, als deren Erweiterung er sich darstellt.

die freie Säure gewinnen ließ. Der Umweg über die Silbersalze wurde vermieden, wenn die Reaktionsflüssigkeit mit Chlorsilber bis zur Entfernung der Jodionen behandelt wurde. Aus dem Filtrat konnte dann die Arsinsäure durch Ansäuern ausgeschieden werden.

Von den Substitutionsprodukten des Phenylarsinoxyds bot außer der atoxyiligen Säure (*p*-Amino-phenyl-arsinoxyd) besonders das 3-Nitro-4-oxy-phenyl-arsinoxyd Interesse, da bei durchgreifender Reduktion das durch seine Beziehung zum Salvarsan bemerkenswerte 3.3-Diamino-4.4-dioxy-diphenyl-dimethyl-diarsin entsteht:



Die dem Salvarsan und dessen Base eigentümliche hellgelbe Farbe ist hier durch Aufhebung der Arsen-Doppelbindung vollständig verschwunden, ein Vorgang, der sich auch in biologischer Beziehung bemerkbar macht: die Giftigkeit ist dem Salvarsan gegenüber erhöht, während die therapeutische Wirkung herabgesetzt ist. Im Gegensatz zu Salvarsan und den meisten Arseno-Verbindungen ließen sich die Salze der Substanz in schön krystallisierter Form erhalten.

Auch die hier beschriebenen sekundären Arsinsäuren zeichnen sich durchweg durch eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. Ebenso wie die Kakodylsäure zeigen sie amphoteren Charakter, in dem sie sowohl mit Basen wie mit Säuren Salze bilden. Hervorzuheben ist ihre große Beständigkeit gegen Oxydation durch Salpetersäure. Die zur Analyse mit Salpetersäure im Einschlußrohr auf 250° erhitzten Substanzen waren nach einem Tage noch nicht vollständig zersetzt. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich Flocken ab, und beim folgenden Ammoniakalisch-machen trat Rotfärbung auf, die offenbar durch eine Nitroverbindung hervorgerufen wurde. Ein Erhitzen von zweitägiger Dauer erwies sich zur vollkommenen Oxydation der Verbindungen als notwendig.

Experimentelles.

Phenylarsinoxyd + Methyljodid.

Phenyl-methyl-arsinsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{AsO.OH}$.

16.8 g Phenyl-arsinoxyd ($1/10$ Mol) wurden mit 80 ccm Alkohol und 20 ccm 10*n*-Natronlauge in Lösung gebracht und mit 8 ccm Methyljodid versetzt. Unter lebhafter Erwärmung trat Reaktion ein.

Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen und mit 300 ccm Wasser aufgenommen. Zur Entfernung des Jodwasserstoffs wurde unter Umrühren eine Lösung von 25 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser zugetropft, während gleichzeitig mit 50 ccm Salpetersäure 1.12 angesäuert wurde. Das ausgeschiedene Jodsilber wurde abgesaugt, das Filtrat mit ganz wenig Tierkohle versetzt und durch ein dickes Faltenfilter geklärt. Nach einem weiteren Zusatz von einer Lösung von 25 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser wurde das Silbersalz durch Zutropfen von 17 ccm konzentriertem Ammoniak unter kräftigem Rühren ausgefällt. Zur völligen Neutralisation erwies sich noch ein kleiner Zusatz von Ammoniak als notwendig. Der dicke, weiße Niederschlag des Silbersalzes wurde abgesaugt, erst mit 50-prozentigem, dann mit 96-prozentigem Alkohol, schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 22.1 g. Das trockne Silbersalz stellte eine zähe Masse dar, die sich schwer zerreißen ließ und dabei stark elektrisch wurde.

0.2819 g Sbst.: 0.1313 g AgCl.

$C_7H_8O_2AsAg$. Ber. Ag 35.18. Gef. Ag 35.06.

Isolierung der Säure.

20.85 g Silbersalz, 200 ccm Wasser und 35 ccm 2*n*-Salzsäure wurden in einem weithalsigen Kolben unter Turbinieren längere Zeit erhitzt. Vom Chlorsilber wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten schieden sich prachtvolle, derbe Prismen ab, die zu massiven Gebilden vereinigt waren. Die Ausbeute betrug nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen im Exsiccator 9.3 g, aus der Mutterlauge wurden noch 3.3 g erhalten. Zum Umkrystallisieren wurden 3 g in 6 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle heiß gelöst, dazu 30 ccm Aceton gefügt und filtriert. Nach weiterem Zusatz von 30 ccm Aceton begann alsbald die Krystallisation. Die abgeschiedenen, feinen, reinweißen, seidenglänzenden Nadelchen wurden mit Aceton und Äther gewaschen und zeigten einen Schmelzpunkt von 179.5° (nach vorherigem Erweichen).

Die Phenyl-methyl-arsinsäure ist sehr löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Aceton und Äther. Die wäßrige Lösung reagiert nicht auf Methylorange, wohl aber auf Lackmus und läßt sich mit Bariumhydroxyd titrieren.

0.1751 g Sbst.: 0.2694 g CO_2 , 0.0673 g H_2O . — 0.1623 g Sbst.: 0.2499 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.2035 g Sbst.: 0.1591 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_7H_8O_2As$. Ber. C 42.00, H 4.50, As 37.50.

Gef. » 41.96, 41.99, » 4.30, 4.23, » 37.75.

Titration mit Bariumhydroxyd: 0.4132 g Sbst.: 20.67 ccm $\frac{1}{10}n$ -Ba(OH)₂. Ber. 20.66 ccm.

Salze der Phenyl-methyl-arsinsäure.

Das Bariumsalz wurde erhalten, indem die Säure in überschüssigem Barytwasser gelöst wurde. Der Überschuß wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt und das Filtrat vom Bariumcarbonat auf dem Wasserbade eingedampft. Der so erhaltene Sirup lieferte über Schwefelsäure ein weißes, hygroskopisches Pulver, dessen wäßrige Lösung schwach sauer auf Lackmus reagierte.

Das Bleisalz wurde durch Auflösen von Bleioxyd in der Säure erhalten und stellte ein weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar.

Quecksilberchlorid liefert mit der mit Ammoniak möglichst genau neutralisierten Säurelösung einen weißen Niederschlag eines Quecksilbersalzes, das schwerer löslich war als das Silbersalz.

Das Chlorhydrat wird durch Wasser hydrolytisch gespalten und läßt sich mit Bariumhydroxyd bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titrieren.

0.3141 g Sbst.: 0.1876 g AgCl. — 0.3048 g Sbst.: 25.42 ccm $\frac{1}{10}n$ -Ba(OH)₂.

$C_7H_9O_2As, HCl$. Ber. HCl 15.43. Gef. HCl 15.19, 15.20.

Das Nitrat wird aus der wäßrigen Lösung der Säure durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure als krystallinischer Niederschlag ausgefällt.

0.3054 g Sbst.: 23.14 ccm $\frac{1}{10}n$ -Ba(OH)₂.

$C_7H_9O_2As, HNO_3$. Ber. HNO₃ 23.95. Gef. HNO₃ 23.89.

Phenyl-arsinoxyd + Äthyljodid.

Phenyl-äthyl-arsinsäure, $(C_6H_5)(C_2H_5)AsO.OH$.

Methode I. Die Darstellung des Silbersalzes sowie die Isolierung der freien Säure wurde wie bei der Methylverbindung vorgenommen. Beim Eindampfen der Säurelösung schied sich die Säure zunächst in braunen Öltropfen ab, die allmählich erstarrten und aus Essigester umkrystallisiert wurden.

Methode II. 8.4 g Phenyl-arsinoxyd ($\frac{1}{20}$ Mol) wurden mit 40 ccm Alkohol und 10 ccm 10*n*-Natronlauge in Lösung gebracht und mit 4 ccm Jodäthyl (mit Quecksilber entfärbt) versetzt. Nach längerem Stehenlassen wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt und die entstandene Trübung mit Äther ausgeschüttelt. Unter heftigem Rühren wurde nun frisch gefälltes Chlorsilber aus 12.5 g Silbernitrat eingetragen, bis eine filtrierte Probe sich als frei von Iodion erwies. Das vom Jodsilber abgeseugte Filtrat wurde mit so viel Salzsäure versetzt, bis die Reaktion auf Kougopapier eben auftrat, und nach Zusatz von Tierkohle auf dem

Wasserbad konzentriert. Nach dem Abfiltrieren von der Tierkohle wurde auf dem Wasserbade, zuletzt unter gutem Umrühren, zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Gemenge von Sirup mit Krystallen wurde im Vakuum getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert. Ausbeute 7.8 g. Unter dem Mikroskop erscheint die Substanz in Form von farblosen, vierseitigen, mit Pyramiden kombinierten Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei raschem Erhitzen bei 108° (nach vorherigem Erweichen).

Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol, Methylalkohol und Eisessig. Aceton löst etwas schwerer, ebenso Benzol. Äther und Petroläther lösen schwer.

0.1646 g Sbst.: 0.2702 g CO_2 , 0.0726 g H_2O . — 0.2012 g Sbst.: 0.1474 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{As}$. Ber. C 44.86, H 5.14, As 35.05.

Gef. » 44.77, » 4.93, » 35.37.

Phenyl-arsinoxyd + Isoamyljodid.

Phenyl-isoamyl-arsinsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{AsO.OH}$.

16.8 g Phenyl-arsinoxyd ($^{1/10}$ Mol), 80 ccm Alkohol, 20 ccm 10*n*-Natronlauge und 16.2 ccm Isoamyljodid wurden vermischt und nach 7-tägigem Stehen ohne Rücksicht auf eine geringe, krystallinische Ausscheidung mit 250 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 50 ccm Wasser versetzt. Zur Entfernung unverändert gebliebenen Ausgangsmaterials wurde das Amyljodid mit Äther extrahiert und in der wäßrigen Schicht das Arsinoxyd durch Zusatz von 3.5 ccm 10-proz. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Eine mit Wasser stark verdünnte Probe, die mit Essigsäure, Natriumacetat, Stärkelösung und einem Tropfen $^{1/20}$ *n*-Jodlösung sofort stehenbleibende Blaufärbung gab, zeigte, daß alles oxydiert war. Die wäßrige Lösung wurde nunmehr im Scheidetrichter mit Äther über-schichtet und mit 12 ccm Eisessig angesäuert. Dabei trat eine Störung durch eine dunkle, ätherlösliche, durch Bisulfit nicht entfärbbare Substanz ein. Die braune Ätherlösung wurde im Exsiccator eingedunstet und hinterließ eine braungelbe Masse (15.7 g), die aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Es wurden so prachtvolle, farblose, z. T. sternförmig gruppierte Prismen erhalten, die der Methyl-phenyl-arsinsäure sehr ähnelten. Der Schmelzpunkt lag (nach vorherigem Erweichen) bei 108° .

Sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, leicht in Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Essigester, Benzol, schwer in Ligroin. In Wasser erhitzt schmilzt die Substanz zuerst, um sich dann zu lösen.

0.1610 g Sbst.: 0.3056 g CO_2 , 0.0924 g H_2O . — 0.1978 g Sbst.: 0.1212 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{As}$. Ber. C 51.56, H 6.64, As 29.30.

Gef. » 51.77, » 6.42, » 29.58.

[*p*-Amino-phenyl]-arsinoxid + Methyljodid.

[*p*-Amino-phenyl]-methyl-arsinsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{AsO} \cdot \text{OH}$.

Das Silbersalz wurde aus 22 g [*p*-Amino-phenyl]-arsinoxid nach der bei der Phenyl-methyl-arsinsäure gegebenen Vorschrift in einer Ausbeute von 26 g erhalten. Es zersetzte sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung schwarzer Flocken, ließ sich jedoch bei raschem Arbeiten aus Wasser umkrystallisieren, wenn dem Filtrat Alkohol zugesetzt wurde.

Die Isolierung der freien Säure aus dem Silbersalz geschah ebenfalls wie bei der Phenyl-methyl-arsinsäure, die Ausbeute war jedoch schlecht. Besser eignet sich das bei der Phenyl-äthyl-arsinsäure unter Methode II angegebene Verfahren, nach dem sich die Säure direkt in freiem Zustande gewinnen läßt. Sie wurde aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert und so als zartes Krystallpulver vom Schmp. 201° (nach vorherigem Erweichen) erhalten.

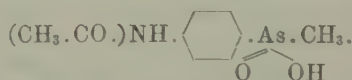
0.1746 g Sbst.: 0.2493 g CO_2 , 0.0746 g H_2O . — 0.1782 g Sbst.: 10.9 ccm N (19° , 743 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NAs}$. Ber. C 39.07, H 4.65, N 6.51.

Gef. » 38.94, » 4.78, » 6.99.

[*p*-Acetamino-phenyl]-arsinoxid + Methyljodid.

[*p*-Acetamino-phenyl]-methyl-arsinsäure,



11.25 g [*p*-Acetamino-phenyl]-arsinoxid ($\frac{1}{20}$ Mol), 40 ccm Alkohol, 10 ccm 10*n*-Natronlauge und 4 ccm Methyljodid wurden vermischt, wobei lebhaftere Erwärmung auftrat. Nach zweitägigem Stehen wurde mit 80 ccm Wasser verdünnt und mit 9 ccm Eisessig angesäuert. Beim Stehen schieden sich schöne, weiße, schneesternartig gruppierte Nadelchen aus. Ausbeute 9.3 g. Aus siedendem Wasser wurden prachtvolle, derbe, mit Pyramiden kombinierte Prismen erhalten, die, nach vorherigem Erweichen, bei 260° unter Zersetzung schmolzen.

Sehr löslich in Eisessig und 50-prozentiger Essigsäure, löslich in Alkohol und Methylalkohol, nicht löslich in Aceton und Essigester.

0.1604 g Sbst.: 0.2455 g CO_2 , 0.0670 g H_2O . — 0.1992 g Sbst.: 0.1190 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. — 0.2048 g Sbst.: 0.1248 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NAs}$. Ber. C 42.02, H 4.67, As 29.18.

Gef. » 41.74, » 4.67, » 28.84, 29.42.

Phenyl-arsinoxyd + Benzylchlorid.

Phenyl-benzyl-arsinsäure, $C_6H_5(C_6H_5 \cdot CH_2) \cdot AsO \cdot OH$.

8.4 g Phenyl-arsinoxyd ($\frac{1}{20}$ Mol), 40 ccm Alkohol, 10 ccm 10*n*-Natronlauge und 6.86 ccm frisch destilliertes Benzylchlorid wurden vermischt 3 Tage stehen gelassen. Die vom reichlich ausgeschiedenen Chlornatrium abgesaugte Flüssigkeit wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt und vom unveränderten Benzylchlorid durch Ausäthern befreit. Die wäßrige Lösung wurde mit 2*n*-Salzsäure bis zum Eintritt der Reaktion auf Methylorangepapier versetzt, wozu 20 ccm verbraucht wurden. Es schied sich eine starke, milchig-weiße Trübung aus, die sofort zu einem Krystallbrei gestand. Ausbeute 11 g. Die aus Alkohol umkrystallisierte Säure krystallisierte in prachtvollen, rein weißen, glänzenden Nadeln, die bei raschem Erhitzen bei 206—207° schmolzen (nach vorherigem Erweichen).

Schwer löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol und Eisessig, schwer in Aceton und Äther.

0.1660 g Sbst.: 0.3444 g CO_2 , 0.0696 g H_2O . — 0.1658 g Sbst.: 0.3456 g CO_2 , 0.0684 g H_2O . — 0.2571 g Sbst.: 0.1464 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{13}H_{13}O_2As$. Ber. C 56.52, H 4.71, As 27.17.

Gef. » 56.58, 56.85, » 4.69, 4.62, » 27.49.

Die Phenyl-benzyl-arsinsäure wird durch heiße, konzentrierte Salzsäure in die Komponenten Benzylchlorid und Phenyl-arsinoxyd bzw. Phenyl-arsindichlorid gespalten. Das Benzylchlorid scheidet sich als milchige Trübung ab, die mit Äther extrahierbar und am Geruch leicht zu erkennen ist. Der wäßrige Anteil gibt auf Zusatz von unterphosphoriger Säure weiß-gelbliche Flocken von Arsenobenzol.

[3-Nitro-4-phenol]-arsinoxyd + Methyljodid.

[3-Nitro-4-phenol]-methyl-arsinsäure, $HO \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot As \cdot CH_3$.

45.8 g [Nitro-phenol]-arsinoxyd ($\frac{1}{2}$ Mol), 160 ccm Methylalkohol, 60 ccm 10*n*-Natronlauge und 16 ccm Methyljodid wurden vermischt, wobei ziemlich lebhafte Erwärmung auftrat. Nach eintägigem Stehen wurde mit 600 ccm Wasser verdünnt, filtriert und mit 75 ccm Eisessig angesäuert. Es trat starke Krystallisation ein, die Ausbeute betrug 48.4 g. Aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, erschien die Substanz unter dem Mikroskop in Form flacher, mit Pyramiden kombinierter Prismen. Schmp. 232—233° unter Zersetzung.

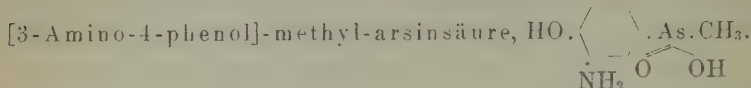
Schwer löslich in Wasser und Methylalkohol, leicht in Methylalkohol + etwas Salzsäure, leicht in Eisessig. Nicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Äther.

0.1629 g Sbst.: 0.1941 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 8.05 ccm N (18°, 756 mm). — 0.2015 g Sbst.: 0.1222 g Mg₂As₂O₇.

C₇H₅O₃NAs. Ber. C 32.18, H 3.07, N 5.36, As 28.74.

Gef. » 32.50, » 3.32, » 5.76, » 29.28.

Partielle Reduktion der [Nitro-phenol]-methyl-arsinsäure.



Versuche, die [Nitro-phenol]-methyl-arsinsäure mit überschüssigem Natriumhydrosulfid direkt in Diamino-dioxy-diphenyl-dimethyl-diarsin überzuführen, ergaben ein unreines Produkt. Die stufenweise Reduktion lieferte ein gutes Resultat.

26.1 g [Nitro-phenol]-methyl-arsinsäure ($\frac{1}{10}$ Mol) wurden in 240 ccm Wasser und 20 ccm 10*n*-Natronlauge gelöst, auf +5° abgekühlt und auf einmal mit 65 g Natriumhydrosulfid versetzt. Die Temperatur stieg schnell auf 35°. Die Lösung wurde noch warm filtriert und mit 26 ccm Salzsäure 1.12 angesäuert, wobei vorübergehende Rotbraunfärbung auftrat. Das auskrystallisierte, schwach gelbliche Produkt wurde mit Eiswasser gewaschen. Ausbeute 11.7 g. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden schöne, etwas gefärbte Nadeln erhalten, die unter starker Zersetzung bei 206—207° nach vorherigem Dunklerwerden schmolzen.

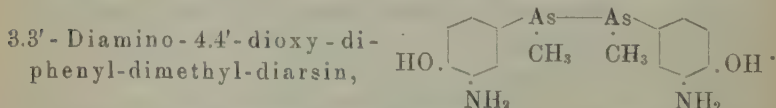
Reduziert Fehlingsche und Tollenssche Lösung. Natriumnitrit liefert eine citronengelbe, lösliche Diazoverbindung, die mit Resorcin rot kuppelt.

0.1622 g Sbst.: 0.2172 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 9.65 ccm N (20°, 751 mm). — 0.2075 g Sbst.: 0.1392 g Mg₂As₂O₇.

C₇H₁₀O₃NAs. Ber. C 36.36, H 4.33, N 6.06, As 32.47.

Gef. » 36.52, » 4.12, » 6.94, » 32.39.

Reduktion der [3-Amino-4-phenol]-methyl-arsinsäure.



4.62 g [Amino-phenol]-methyl-arsinsäure ($\frac{2}{100}$ Mol) wurden in 50 ccm unterphosphoriger Säure 1.136¹⁾ aufgelöst und mit 0.5 ccm Jodwasserstoffsäure 1.7 versetzt. Rasch schied sich ein dicker Brei

¹⁾ Vergl. P. Karrer, B. 47, 2276 [1914].

des Reduktionsproduktes ab, der nach $\frac{1}{2}$ Stunde mit 50 ccm Wasser verdünnt, in Kohlensäure-Atmosphäre abgesaugt und mit viel Aceton, dann mit Äther gewaschen wurde. Die Ausbeute an dem schön krystallinischen, weißen Produkt (rautenförmige Kryställchen unter dem Mikroskop) betrug nach dem Trocknen im Hochvakuum 5.1 g.

Die Substanz erwies sich als ein Hypophosphit. Verdünnte Natronlauge, Salzsäure und Schwefelsäure lösen leicht (Salvarsan bildet ein schwer lösliches Sulfat!), Soda löst nicht. Natriumnitrit gibt gelbe Diazolösung. Fehlingsche und Tollenssche Lösung wird reduziert. Die Substanz reizt die Schleimbäute und verpufft beim Einbringen in Salpetersäure 1.53 unter lebhafter Feuererscheinung.

0.1651 g Sbst.: 0.1874 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . — 0.1718 g Sbst.: 9.7 ccm N (20.5°, 758 mm). — 0.2537 g Sbst.: 0.1463 g As_2S_5 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_2$ Ber. C 31.82, H 4.55, N 5.30, As 28.41.
Gef. » 30.96, » 4.57, » 6.55, » 27.88.

Darstellung des Chlorhydrats aus dem Hypophosphit.

4.62 g Aminophenol-methyl-arsinsäure wurden wie oben reduziert, der noch feuchte Niederschlag des Hypophosphits wurde in eine mit Kohlensäure gefüllte Schüttelflasche von $\frac{3}{4}$ l gebracht und in einem Zuge mit 200 ccm Methylalkohol und 5.2 ccm Salzsäure 1.12 übergossen. Nachdem unter Umschütteln leicht Lösung eingetreten war, wurden unter Wasserkühlung 400 ccm Salzsäure 1.19 in mehreren Portionen zugesetzt. Die Krystallisation begann sehr bald, und nach $\frac{3}{4}$ Stunden wurde der Niederschlag des Chlorhydrats in Kohlensäure-Atmosphäre abgesaugt und mit Eisessig und absolutem Äther ausgewaschen. Die Substanz stellte nach dem Trocknen im Hochvakuum ein krystallinisches, weißes Pulver dar, das die Schleimbäute heftig reizt. Ausbeute 4.3 g. Klar und leicht in Wasser löslich, ohne auf Kongopapier zu reagieren.

0.2568 g Sbst.: 0.1614 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2 \cdot 2\text{HCl}$ Ber. Cl 15.14. Gef. Cl 15.54.

**46. Emil Fischer und Werner Lipschitz:
Optisch-aktive *N*-Monomethyl-Derivate von Alanin, Leucin,
Phenyl-alanin und Tyrosin.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Februar 1915.)

Wie E. Fischer und M. Bergmann¹⁾ gezeigt haben, ist das von O. Hinsberg für die Benzolsulfamide empfohlene Methylierungsverfahren sehr geeignet, die Monomethyl-derivate der Aminosäuren darzustellen. Ihre Versuche beschränkten sich aber auf das Sarkosin und die Methyl-derivate der δ -Amino-valeriansäure und des racemischen Ornithins.

Monomethyl-derivate der anderen physiologisch wichtigen α -Aminosäuren (Alanin, Leucin, Valin, Phenyl-alanin, Tyrosin) sind bereits durch Einwirkung von Methylamin auf die entsprechenden Bromsäuren hergestellt worden, aber nur in der racemischen Form²⁾. Die entsprechenden optisch-aktiven Säuren kennt man bisher nicht, und ihre Gewinnung nach dem letzten Verfahren dürfte auf Schwierigkeiten stoßen, weil die optisch-aktiven Bromsäuren im reinen Zustande nicht leicht zu bereiten sind, und weil die Wechselwirkung mit dem Methylamin unter teilweiser Racemisation und auch mit Waldenscher Umkehrung vor sich gehen kann.

Da aber gerade diese optisch-aktiven Formen die biologisch interessanten sind, so haben wir es für nützlich gehalten, das von Fischer und Bergmann benutzte Methylierungsverfahren auf die optisch-aktiven Aminosäuren zu übertragen. Es ist uns so ohne Schwierigkeiten gelungen, die *N*-Monomethyl-derivate des *d*-Alanins, *l*-Leucins und der beiden optisch-aktiven Phenyl-alanine in scheinbar ziemlich reinem optischen Zustand zu gewinnen. Statt der Benzolsulfoverbindungen verwandten wir ebenso wie Fischer und Bergmann die *p*-Toluolsulfoderivate.

Etwas komplizierter war die Aufgabe beim Tyrosin, weil hier nicht nur die Aminogruppe, sondern auch die Phenolgruppe bei der Einwirkung von Toluolsulfochlorid auf die alkalische Lösung reagiert und als Endprodukt die Ditoluolsulfoverbindung entsteht, wie es schon

¹⁾ A. 398, 96 [1913].

²⁾ Lindenberg, J. pr. [2] 12, 244 [1875].

³⁾ Du villier, A. ch. [5] 20, 188.

⁴⁾ E. Friedmann, B. Ph. P. 11, 158, 177 [1908].

⁵⁾ E. Gansser, H. 61, 16 [1909], siehe dort auch die frühere Literatur.

⁶⁾ E. Friedmann und S. Gutmann, Bio. Z. 27, 491 [1910].

⁷⁾ Johnson und Nicolet, Am. 47, 459 [1912].

vor langer Zeit von E. Fischer und Bergell für die Naphthalinsulfoverbindung beobachtet worden ist¹⁾. Dieses Di-[toluolsulfo-]-tyrosin²⁾ nimmt zwar leicht am Stickstoff ein Methyl auf, aber die nachträgliche Abspaltung der beiden Toluolsulforeste ist wegen seiner geringen Löslichkeit sehr unbequem. Wir haben deswegen folgenden kleinen Umweg eingeschlagen: Der Tyrosin-äthylester wird beim Zusammenreffen mit *p*-Toluolsulfochlorid in das Monotoluolsulfoderivat verwandelt, das die Acylgruppe am Stickstoff enthält. Wird die aus dem Ester leicht erhältliche freie Säure in alkalischer Lösung mit einem Überschuß von Jodmethyl behandelt, so werden zwei Methylgruppen fixiert, die eine am Stickstoff und die andere am Sauerstoff der Phenolgruppe. Das Produkt hat also die Struktur:



Dieser Körper läßt sich nun leicht in *N*-Methyl-tyrosin verwandeln durch Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium. Dadurch wird die Toluolsulfogruppe reduziert, wie es allgemein für die Arylsulfamide kürzlich gezeigt wurde³⁾. Es entsteht *p*-Tolylmercaptan. Gleichzeitig wird das an den Phenolsauerstoff gebundene Methyl als Jodmethyl abgelöst, und beide Reaktionen erfolgen so leicht und rasch, daß Racemisierung der Aminosäure vermieden wird.

Ausgehend von dem natürlichen *l*-Tyrosin, dessen salzsaure Lösung linksdrehend ist, haben wir auf diese Weise ein optisch-aktives *N*-Methyl-tyrosin erhalten, das zwar in salzsaurer Lösung nach rechts dreht, aber zweifellos die gleiche Konfiguration wie das Ausgangsmaterial besitzt. Denn es ist nicht anzunehmen, daß bei der Methylierung, die ja ohne Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom erfolgt, eine Umkehrung der Konfiguration eintritt.

Wir bezeichnen deshalb das künstliche Methylderivat als *l*-*N*-Methyl-tyrosin. Unser synthetisches Produkt ist nun identisch mit dem natürlichen Ratanhin (Surinamin), das schon von G. Goldschmiedt⁴⁾ als Methyl-tyrosin erkannt wurde, über dessen Beziehung zum natürlichen *l*-Tyrosin man bisher aber im ungewissen war.

Durch die neue Darstellungsweise, die zugleich eine totale Synthese bedeutet, wird das natürliche Ratanhin ein ziemlich leicht zugänglicher Stoff. Denn *l*-Tyrosin kann ohne Mühe aus Seidenabfällen bereitet werden, und die oben geschilderten Operationen, die von ihm zum Ratanhin führen, erscheinen in

¹⁾ B. **36**, 2592 ff. [1903].

²⁾ B. **48**, 93 [1915].

³⁾ E. Fischer, B. **48**, 93 [1915].

⁴⁾ M. **33**, 1379 [1912]; **34**, 659 [1913].

der Beschreibung komplizierter, als sie in Wirklichkeit sind. Es ist jetzt auch kaum mehr zu bezweifeln, daß das zuerst von E. Friedmann und S. Gutmann¹⁾ synthetisch hergestellte und später von Johnson und Nicolet²⁾ nach einer anderen Methode bereitete inaktive *N*-Methyl-tyrosin die racemische Form des Ratanhins (Surinamins) ist, daß somit die zuerst von Friedmann und Gutmann ausgesprochene Vermutung dieses Zusammenhangs das Richtige getroffen hat.

p-Toluolsulfo-*d*-alanin, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_7)\cdot\text{COOH}$.

18 g *d*-Alanin wurden in 110 ccm 2*n*-Natronlauge (etwas mehr als 1 Mol.) gelöst und mit einer Lösung von 76 g Toluolsulfochlorid (2 Mol.) in 200 ccm Äther in verschlossener Flasche bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. In Abständen von 1 Stde. wurden dreimal je 100 ccm derselben Natronlauge zugefügt. Nach 4-stündigem Schütteln wurde die ätherische Lösung abgetrennt, die gelbe, wäßrige Lösung filtriert und mit 5*n*-Salzsäure übersättigt, wobei ein dickes Öl ausfiel. Nach Impfen trat Krystallisation ein. Um Impfkryrstalle zu erhalten, werden einige Tropfen der Lösung ausgeäthert, der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl durch längeres Reiben zum Erstarren gebracht. — Nach 15-stündigem Stehen im Eisschrank wurde der aus zarten, farblosen Nadeln bestehende Krystallbrei abgesaugt. Zur Reinigung genügte einmaliges Umkrystallisieren aus der 13-fachen Menge heißen Wassers. Beim Abkühlen fällt zuerst ein Öl, das aber beim Impfen rasch krystallisiert. Ausbeute an reiner, trockner Substanz: 33 g = 67 % der Theorie.

0.1175 g Sbst. (im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet): 0.2128 g CO_2 , 0.0536 g H_2O . — 0.1974 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 765 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}$ (243.18). Ber. C 49.35, H 5.39, N 5.76.

Gef. » 49.39, » 5.10, » 6.03.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in absolutem Alkohol:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-0.34^\circ \times 5.6385}{2 \times 0.802 \times 0.1755} = -6.81^\circ.$$

Zwei andere Bestimmungen unter ganz ähnlichen Bedingungen ergaben:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6.66^\circ \text{ und } [\alpha]_{\text{D}}^{18} = -6.67^\circ.$$

Die Substanz sintert gegen 130° und schmilzt bei 134—135° (korr.). Sie ist in Äthyl- und Methylalkohol, Äther und Essigester sehr leicht löslich, löst sich auch in heißem Wasser und Benzol. Sie bildet mit Chinin und Brucin hübsch krystallisierte Salze.

Um die optische Reinheit obiger Säure zu prüfen, wurde ihr Chininsalz dreimal aus Wasser umkrystallisiert und dann die Säure in der üblichen Weise regeneriert. Die spez. Drehung in alkoholischer Lösung war dann etwas gestiegen: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7.26^\circ$.

¹⁾ Bio. Z. 27, 491 [1910].

²⁾ Am. 47, 459 [1912].

Als unsere Versuche schon beendet waren, erschien eine Notiz von Gibson¹⁾ über die Spaltung des Toluolsulfo-*d,l*-alanins durch Brucin. Das von ihm isolierte Toluolsulfo-alanin zeigte $[\alpha]_D^{25} = -7.6^\circ$, also eine nur wenig höhere Drehung als unser aus dem Chininsalz isoliertes Präparat. Wir zweifeln nicht daran, daß es sich um dieselbe Substanz handelt.

Hr. Gibson bezeichnet die Verbindung als Toluolsulfo-*l*-alanin, offenbar wegen der Linksdrehung. Diese Bezeichnung ist aber irreführend, da nach unsern Versuchen die Substanz ein Derivat des *d*-Alanins ist.

Hydrolyse. Sie erfordert längeres Erhitzen mit starker Salzsäure auf 100° . Dabei findet aber keine wesentliche Racemisierung des regenerierten *d*-Alanins statt, wie folgender Versuch zeigt:

0.5 g wurden mit 4 cem Salzsäure (D 1.19) im geschlossenen Rohr 8 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Erkalten schied sich die in starker Salzsäure schwer lösliche Toluolsulfosäure in blätterigen Krystallen ab, und die filtrierte Flüssigkeit gab beim Abdampfen unter stark vermindertem Druck das krystallisierte *d*-Alanin-chlorhydrat. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol mit Äther gab es $[\alpha]_D = +9.5^\circ$. Bei einem zweiten Versuch wurde gefunden: $[\alpha]_D^{20} = +9.7^\circ$.

Toluolsulfo-*d*-*N*-methyl-alanin,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7] \cdot \text{COOH}.$

15 g Toluolsulfo-*d*-alanin wurden in einer Druckflasche in 125 cem 2*n*-Natronlauge (4 Mol.) gelöst und mit 18 g Jodmethyl (über 2 Mol.) bei $65-68^\circ$ bis zur völligen Lösung etwa 20 Min. stark geschüttelt. Die Flüssigkeit blieb noch 20 Min. bei gleicher Temperatur, wurde dann abgekühlt und mit 5*n*-Salzsäure übersättigt. Das ausfallende Öl erstarrte beim Reiben sehr schnell krystallinisch. Zur Reinigung wurde es mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat aufgenommen und wieder mit Salzsäure ausgefällt. Ausbeute etwa 13 g. Schließlich wurde es zweimal aus der 70-fachen Menge siedenden Wassers umgelöst, aus dem es in Nadeln oder dicken Prismen krystallisiert. Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 56° getrocknet, wobei aber kaum Gewichtsverlust eintrat.

0.1484 g Sbst.: 0.2750 g CO_2 , 0.0819 g H_2O . 0.1620 g Sbst.: 7.4 cem N (19° , 763 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS}$ (257.2). Ber. C 51.32, H 5.88, N 5.45.
 Gef. » 51.09, » 6.18, » 5.29.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in absolutem Alkohol.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.53^\circ \times 2.5370}{1 \times 0.827 \times 0.2466} = -6.59^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.58^\circ \times 1.9758}{1 \times 0.8385 \times 0.2049} = -6.67^\circ.$$

¹⁾ P. Ch. S. 30, 424, 32, Febr. 1914.

Es ist zweifelhaft, ob diese Zahlen die Höchstdrehung darstellen, da bei der Methylierung eine teilweise Racemisierung eintreten kann und wir eine Reinigung der Substanz mit optisch-aktiven Basen nicht vorgenommen haben.

Die Substanz sintert gegen 117° und schmilzt bei $121.5-122.5^{\circ}$ (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit; sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, leicht in warmem Benzol, aus dem sie beim Abkühlen in sechseckigen Formen sich abscheidet. Sie bildet mit Chinin und Cinchonin krystallisierende Salze.

d-N-Methyl-alanin, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.

20 g Toluolsulfo-*d*-methylalanin werden mit 76 cem Salzsäure (D 1.19) im geschlossenen Rohr 8 Stdn. auf 100° erhitzt, dann die klare, schwach gelbe Flüssigkeit auf 0° abgekühlt, die auskrystallisierte Toluolsulfosäure nach einiger Zeit durch Pulvergewebe abfiltriert und mit wenig eiskalter Salzsäure nachgewaschen. Beim Verdampfen des Filtrats unter stark vermindertem Druck bleibt das Hydrochlorid des *d*-Methyl-alanins als bräunlicher Sirup zurück, der ziemlich schwer krystallisiert. Um die ersten Krystalle zu erhalten, wurde eine Probe des Sirups erst im Vakuumexsiccator über Natronkalk getrocknet, dann mit sehr wenig konzentrierter Salzsäure und etwas Alkohol angerieben und wieder aufbewahrt, wobei nach einigen Stunden Krystallisation erfolgte. Durch Impfen ließ sich dann der gesamte Sirup leicht krystallinisch erhalten. Die langen, fächer- oder rosettenförmig angeordneten Nadeln waren zunächst noch bräunlich gefärbt; sie wurden in etwa 40 cem Alkohol durch Schütteln gelöst und durch allmählichen Zusatz von absolutem Äther, Impfen und Reiben zur Krystallisation gebracht. Die Ausbeute ist sehr gut. Für Analyse und optische Bestimmung wurde noch zweimal in derselben Weise unter Zusatz von sehr wenig alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert und schließlich bei 15–20 mm über Phosphorpentoxyd bei 77° getrocknet.

0.1728 g Sbst.: 0.2197 g CO_2 , 0.1106 g H_2O . — 0.1476 g Sbst.: 12.8 cem N (21° , 757 mm). — 0.1358 g Sbst.: 0.1398 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ (139.55). Ber. C 34.40, H 7.22, N 10.04, Cl 25.41.

Gef. » 34.68, » 7.16, » 9.89, » 25.47.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+0.54^{\circ} \times 1.3138}{1 \times 1.0211 \times 0.1211} = +5.74^{\circ} \text{ (in Wasser)}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{21} = \frac{+0.35^{\circ} \times 2.1395}{1 \times 1.015 \times 0.1279} = +5.77^{\circ} \text{ (» »)}.$$

Das Salz begann bei 158° zu sintern und schmolz gegen $165.5-166^{\circ}$ (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es ist stark hygroskopisch und zerfließt an der Luft. Mit Wismutjodkalium gibt es auch in ziemlich konzentrierter Lösung keine Fällung.

Die Umwandlung des Hydrochlorids in die freie Aminosäure in der üblichen Weise durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Bleioxyd

gelingt leicht. Beim Verdampfen des entbleiten Filtrats unter vermindertem Druck bleibt die Aminosäure in farblosen Nadeln zurück. Sie wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Der größte Teil fällt beim Erkalten in zarten, zu Büscheln vereinigten Nadeln, den Rest gewinnt man aus dem Filtrat durch Einengen oder Fällung mit Äther. Die Ausbeute beträgt mehr als 75 % der Theorie. Das Präparat enthält 1 Mol. Wasser, das bei 15 mm über Phosphorpentoxyd bei 77° schnell entweicht.

Es verdient übrigens bemerkt zu werden, daß es beim Trocknen an der Luft schwer ist, ein ganz konstantes Gewicht zu erreichen.

0.0524 g lufttr. Subst. verloren 0.0075 g H₂O (bei 77° getr.). — 0.1730 g lufttr. Subst. verloren 0.0252 g H₂O (8 Stdn. bei 100° getr.). — 0.1495 g Subst.: 0.2547 g CO₂, 0.1188 g H₂O. — 0.1740 g Subst.: 20.8 ccm N (23°, 759 mm).

C₄H₉O₂N + 1 H₂O (121.10). Ber. H₂O 14.88. Gef. H₂O 14.31, 14.57.

C₄H₉O₂N (103.08). Ber. C 46.56, H 8.80, N 13.59.

Gef. » 46.46, » 8.89, » 13.53.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0.54 \times 1.4234}{1 \times 1.020 \times 0.1400} = +5.38^\circ \text{ (in Wasser).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0.57 \times 1.5271}{1 \times 1.021 \times 0.1326} = +5.59^\circ \text{ (» »)}.$$

Das trockne *d*-N-Methyl-alanin schmilzt bei raschem Erhitzen im Capillarrohr gegen 300° (korr.) unter teilweiser Zersetzung. Es sublimiert auch zum Teil. Es schmeckt noch etwas süß, aber weit schwächer als Alanin. Es löst sich sehr leicht in Wasser, auch leicht in heißem Äthyl- und Methylalkohol, dagegen schwer in Essigäther, Aceton und fast gar nicht in Äther und Benzol.

Kupfersalz. Es wurde in der üblichen Weise durch halbstündiges Kochen der wäßrigen Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Kupferhydroxyd bereitet. Aus der tiefblauen Lösung schied sich das Salz beim Verdunsten im Vakuumexsiccator in schönen, blauen, rhombenähnlichen Tafeln oder flächenreicheren Formen ab. Das lufttrockne Salz enthält gerade so wie der Racemkörper¹⁾ 2 Mol. Wasser, die bei 15 mm und 100° entweichen.

0.1000 g lufttr. Subst. verlor 0.0115 g H₂O. — 0.1389 g lufttr. Subst. verlor 0.0165 g H₂O. — 0.0864 g wasserfreie Subst.: 0.0254 g CuO.

C₈H₁₆O₄N₂Cu + 2H₂O (303.75). Ber. H₂O 11.83. Gef. H₂O 11.5, 11.88.

C₈H₁₆O₄N₂Cu (267.72). Ber. Cu 23.75. Gef. Cu 23.49.

p-Toluolsulfo-*l*-leucin, (CH₃)₂CH.CH₂.CH(NH.SO₂.C₆H₅).COOH.

An Stelle des reinen *l*-Leucins wird zweckmäßig seine viel leichter zugängliche Formylverbindung als Ausgangsmaterial benutzt.

¹⁾ Gansser, H. 61, 30.

30 g Formyl-*l*-leucin ($[\alpha]_D^{18} = -18.8^\circ$) wurden mit der 10-fachen Menge 10-prozentiger Salzsäure 1½ Stdn. am Rückflußkühler gekocht, die Lösung unter 15–20 mm stark eingedampft, bis das *l*-Leucin-hydrochlorid krystallisierte. Es wurde in wenig Wasser gelöst, zur völligen Vertreibung von Salzsäure und Ameisensäure nochmals auf dem Wasserbad verdampft und wieder in 75 ccm Wasser gelöst. Beim Neutralisieren mit *n*-Natronlauge fiel das Leucin teilweise aus. Nachdem es durch weiteren Zusatz von *n*-Natronlauge, von der im ganzen etwa 450 ccm verbraucht wurden, gerade wieder gelöst war, wurden 72 g Toluolsulfochlorid (2 Mol.) in 375 ccm Äther hinzugefügt und das Gemisch in üblicher Weise unter Zusatz von dreimal je 93 ccm 2*n*-Lauge 4 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Nach Abtrennung der ätherischen Schicht wurde filtriert und mit 5*n*-Salzsäure übersättigt. Das ausfallende helle Öl krystallisierte bei längerem Stehen und Reiben. Ausbeute 50 g, die aus 1400 ccm eines heißen Gemisches von 80 Vol. Wasser und 20 Vol. Alkohol umkrystallisiert wurden.

0.1580 g Subst. (im Vakuumexsiccator getrocknet): 0.3165 g CO₂, 0.0987 g H₂O. — 0.1754 g Subst. (im Vakuumexsiccator getrocknet): 8.0 ccm N (19°, 747 mm).

C₁₃H₁₉O₄NS (285.24). Ber. C 54.69, H 6.72, N 4.91.

Gef. » 54.63, » 6.99, » 5.17.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.32 \times 1.9502}{1 \times 0.818 \times 0.1733} = +4.40 \text{ (alkoholische Lösung).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0.33 \times 1.9313}{1 \times 0.8195 \times 0.1729} = +4.50 \text{ (» »)}.$$

Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 124° (korr.). Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in Nadeln oder Prismen.

p-Toluolsulfo-*l*-*N*-methyl-leucin,
(CH₃)₂CH.CH₂.CH[N(CH₃).SO₂.C₇H₇].COOH.

28.5 g Toluolsulfo-*l*-leucin wurden in 150 ccm 2*n*-Natronlauge (3 Mol.) gelöst und mit 28 g Jodmethyl (2 Mol.) 50 Minuten bei 65–68° in verschlossener Druckflasche geschüttelt. Als die gelbe, klare Lösung abgekühlt und mit Salzsäure übersättigt wurde, fiel ein zähes hellgelbes Öl, das nach Eintragen von Krystallen in einigen Stunden ganz erstarrte. Ausbeute fast 30 g.

Zur Gewinnung der Impfkryrstalle haben wir den Umweg über das Ammoniumsalz eingeschlagen. Dieses scheidet sich als krystallinischer Niederschlag ab, wenn die ätherische Lösung des Öls mit gasförmigem Ammoniak gesättigt wird. Durch Lösen in Alkohol, Abkühlung und Zusatz von Äther erhält man es in langen, schmelzenden, farblosen Nadeln von der Zusammensetzung C₁₄H₂₀O₄NS.NH₄.

0.1850 g Sbst.: 0.3594 g CO₂, 0.1281 g H₂O. — 0.1658 g Sbst.: 12.0 ccm N (15°, 764 mm).

C₁₄H₂₄O₄N₂S (316.28). Ber. C 53.12, H 7.65, N 8.86.

Gef. » 52.98, » 7.75, » 8.53.

Das Salz schmilzt unscharf gegen 136° zu einer trüben Flüssigkeit. Es löst sich sehr leicht in Wasser und warmem Alkohol.

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt das Toluolsulfo-*l*-methyl-leucin zunächst ölig, erstarrt aber bei längerem Stehen krystallinisch. Zur Reinigung wurde es in der 9-fachen Menge warmem Schwefelkohlenstoff gelöst und unter allmählichem Zusatz von Petroläther und gleichzeitiger starker Kühlung wieder ausgeschieden, wobei es in regelmäßigen, sechseckigen, farblosen Tafeln krystallisierte.

0.1611 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.3305 g CO₂, 0.1042 g H₂O. — 0.1580 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 6.4 ccm N (17°, 757 mm).

C₁₄H₂₁O₄NS (299.25). Ber. C 56.14, H 7.07, N 4.68.

Gef. » 55.95, » 7.24, » 4.69.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1.53^\circ \times 1.8476}{1 \times 0.8148 \times 0.1645} = -21.09^\circ \text{ (alkoholische Lösung).}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1.71^\circ \times 1.7222}{1 \times 0.8172 \times 0.1706} = -21.12^\circ \text{ (» »).}$$

Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 91–92°. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, bei Erwärmen löslich in 50 prozentigem Alkohol, aus dem sie bei Erkalten ölig ausfällt und erst langsam krystallisiert; doch schmelzen die Krystalle in Berührung mit dem Lösungsmittel bereits bei Handwärme. Sie ist ziemlich schwer löslich in heißem Ligroin, aus dem sie bei Erkalten undentlich krystallisiert.

l-N-Methyl-leucin, (CH₃)₂CH.CH₂.CH(NH.CH₃).COOH.

Die Toluolsulfoverbindung wurde mit der 10 fachen Menge Salzsäure (D 1.19) im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Zuerst war es nötig, etwa 1 Stunde zu schütteln, bis völlige Lösung eintrat. Dann wurde das Erhitzen noch 15 Stunden fortgesetzt. Nachdem die Toluolsulfosäure durch Abkühlen in Eis-Kochsalz-Mischung ausgeschieden war, wurde die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck zum Sirup verdampft, dieser in kaltem Alkohol gelöst und vorsichtig mit einer 10-prozentigen wäßrigen Lösung von Lithiumhydroxyd neutralisiert. Dabei fiel die Aminosäure krystallinisch. Ausbente 64 % der Theorie. Zur Reinigung wurde sie in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und durch viel Aceton wieder gefällt.

0.1456 g lufttr. Sbst.: 0.3078 g CO₂, 0.1384 g H₂O. — 0.1638 g Sbst.: 0.3487 g CO₂, 0.1540 g H₂O. — 0.1515 g Sbst.: 12.4 ccm N (17.5°, 757 mm).

C₇H₁₅O₂N (145.13). Ber. C 57.88, H 10.42, N 9.41.

Gef. » 57.66, 58.06, » 10.64, 10.52, » 9.47.

Für die optische Bestimmung diente die wäßrige Lösung.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+ 1.01^\circ \times 6.1956}{2 \times 1.001 \times 0.1529} = + 20.44^\circ.$$

Anderes Präparat:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+ 0.65^\circ \times 3.1637}{1 \times 1.0024 \times 0.1003} = + 20.45^\circ.$$

Nach weiterem Umkrystallisieren war das Drehungsvermögen unverändert.

Viel rascher als durch Salzsäure läßt sich die Toluolsulfogruppe durch Jodwasserstoff abspalten. Erwärmt man das Toluolsulfo-methyl-leucin mit der gleichen Menge Jodphosphonium und etwa der 15-fachen Menge Jodwasserstoff (D 1.96) im geschlossenen Rohr auf 85—90°, so ist die Reaktion nach 10—15 Minuten beendet. Man gießt dann in Wasser, kühlt ab und verdampft die vom Tolylmercaptan abfiltrierte Flüssigkeit unter vermindertem Druck zum Sirup, wiederholt das Verdampfen nach Zusatz von Wasser, löst dann wieder in Wasser, übersättigt schwach mit Ammoniak und verdampft bis zur Krystallisation. Die Aminosäure wird durch Lösen in heißem Wasser und Fällen mit Aceton gereinigt, bis sie aschefrei ist. Dieses Präparat zeigte ungefähr die gleiche Drehung, wie das zuvor beschriebene.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+ 0.62^\circ \times 3.3610}{1 \times 1.004 \times 0.1000} = + 20.76^\circ.$$

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde die feingepulverte Substanz mit reinstem Wasser 6 Stunden im Silberrohr bei 25° geschüttelt.

6.3325 g Lösung hinterließen 0.2700 g Sbst. — 6.1377 g Lösung hinterließen 0.2622 g Sbst.

1 Tl. Sbst. löst sich also in 22.45 Tln. Wasser von 25°.

1 » » » » » » 22.41 » » » 25°.

Die Substanz sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in sehr leichten Nadelchen und zersetzt sich nebenher nur zum geringen Teil. Ihr Geschmack ist schwach bitter. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol.

Die mit Schwefelsäure angesäuerte wäßrige Lösung gibt mit Phosphorwolframsäure noch bei verhältnismäßig starker Verdünnung einen barzigen Niederschlag, der sich in der Wärme ziemlich leicht löst. Die gesättigte wäßrige Lösung wird durch gesättigte Ammoniumsulfatlösung gefällt. Mit wenig konzentrierter Salpetersäure gibt die Aminosäure ein hübsch krystallisierendes Nitrat, das aus Alkohol durch Ätherzusatz umgefällt werden kann und flache Nadeln oder Prismen bildet.

Das Hydrochlorid, $C_7H_{15}O_2N, HCl$, bleibt beim Verdampfen der salzsauren Lösung zuerst als Sirup, erstarrt aber nach einiger Zeit und bildet dann feine Nadelchen, die meist zu Drusen vereinigt sind. Zur Reinigung wurde es in kaltem Alkohol gelöst, mit wenig alkoholischer Salzsäure versetzt und durch allmählichen Zusatz von Äther wieder abgeschieden.

0.1299 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.1018 g AgCl.

$C_7H_{16}O_2NCl$ (181.60). Ber. Cl 19.53. Gef. Cl 19.38.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+1.98 \times 1.3612}{1 \times 1.013 \times 0.1250} = +21.29^\circ \text{ (wäßrige Lösung).}$$

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+1.96 \times 1.3517}{1 \times 1.017 \times 0.1208} = +21.57^\circ \text{ (" ")}.$$

Kupfersalz. In der üblichen Weise dargestellt, krystallisiert es beim Verdunsten der tiefblauen wäßrigen Lösung in dünnen, langgestreckten, vier- oder sechseckigen Platten. Im lufttrocknen Zustand enthält es 1 Mol. Wasser, das bei 100° und 15–20 mm Druck über Phosphorpentoxyd ziemlich schnell entweicht.

0.1971 g lufttr. Sbst. verloren 0.0086 g H₂O. — 0.1610 g lufttr. Sbst. verloren 0.0076 g H₂O.

$C_{14}H_{28}O_4N_2Cu + 1H_2O$ (369.83). Ber. H₂O 4.87. Gef. H₂O 4.36, 4.72.

0.1505 g trockne Sbst.: 0.0341 g $\hat{C}uO$.

$C_{14}H_{28}O_4N_2Cu$ (351.81). Ber. Cu 18.07. Gef. Cu 18.10.

Das Salz ist selbst in heißem Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisiert daraus aber erst beim Einengen.

Derivate des Phenyl-alanins.

Auch hier wurden an Stelle der Aminosäuren die optisch-aktiven Formylverbindungen, wie sie bei der Spaltung des Racemkörpers entstehen, als Ausgangsmaterialien benutzt.

p-Toluolsulfo-*d*-phenyl-alanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7) \cdot COOH$.

30 g Formyl-*d*-phenyl-alanin ($[\alpha]_D = -74.5^\circ$) werden mit 560 ccm *n*-Salzsäure 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann die Lösung unter vermindertem Druck verdampft, der krystallinische Rückstand in 130 ccm Wasser gelöst und so lange mit *n*-Natronlauge versetzt, bis das zuerst ausfallende Phenylalanin sich eben wieder gelöst hat. Dann fügt man 60 g *p*-Toluolsulfochlorid (2 Mol.) in konzentrierter ätherischer Lösung zu, schüttelt 1 Stunde auf der Maschine, versetzt mit 78 ccm 2*n*-Natronlauge (1 Mol.), schüttelt abermals 1 Stunde und wiederholt Zusatz von Lauge und Schütteln noch zweimal, so daß die ganze Operation 4 Stunden dauert. Währenddessen scheidet sich allmählich das Natriumsalz des Toluolsulfo-*d*-phenylalanins krystallinisch ab und kann durch Umlösen aus heißem Wasser leicht gereinigt werden. Da aber ein erheblicher Teil des Salzes in den Mutterlaugen bleibt, so ist es für die Gewinnung der freien Säure bequemer, auf die Isolierung des Natriumsalzes zu verzichten. Man löst also das ausgeschiedene Salz durch Zusatz von mehr Wasser und gelindes Erwärmen und übersättigt mit Salzsäure. Dabei fällt das Toluolsulfo-*d*-phenyl-alanin zunächst

als Öl, das aber schnell krystallinisch erstarrt. Ausbeute an Rohprodukt ungefähr 48 g oder fast quantitativ. Zur Reinigung wurde es aus heißem 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die exsiccatorrockne Substanz verlor bei 100° im Vakuum kaum an Gewicht.

0.1576 g Sbst.: 0.3468 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.1751 g Sbst.: 6.4 ccm N (33 % KOH, 18°, 760 mm).

C₁₆H₁₇O₄NS (319.22). Ber. C 60.15, H 5.37, N 4.39.

Gef. » 60.01, » 5.58, » 4.23.

Die Substanz schmilzt nach vorherigem geringem Erweichen bei 164—165° (korr.). Sie löst sich sehr leicht in Äther, Aceton, Essigester, Eisessig, Acetylentetrachlorid, Chloroform, schwerer in warmem Benzol, woraus sie beim Erkalten rasch in sehr feinen, häufig gebogenen Nadeln krystallisiert. Aus heißem Alkohol krystallisiert sie in haarfeinen, biegsamen Nadeln. Sie ist sehr schwer löslich in Petroläther und fast unlöslich in kaltem Wasser. Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz sind in kaltem Wasser schwer löslich.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Aceton.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+0.15^\circ \times 1.4958}{1 \times 0.82 \times 0.1133} = +2.42^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0.14^\circ \times 1.4983}{1 \times 0.8214 \times 0.1110} = +2.30^\circ.$$

In Chloroformlösung dreht die Substanz nach links, aber auch ziemlich schwach.

Das oben schon erwähnte Natriumsalz krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen, spießigen Formen. Sie enthalten Krystallwasser, das bei 100° und 15—20 mm über Phosphorpentoxyd im Laufe von 2—3 Stunden vollständig entweicht, und dessen Menge 3½ Mol. zu entsprechen scheint.

0.2688 g lufttr. Sbst. verloren 0.0414 g H₂O. — 0.1456 g lufttr. Sbst. verloren 0.0221 g H₂O. — 0.1652 g lufttr. Sbst. verloren 0.0253 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₄NSNa + 3½ H₂O (404.26).

Ber. H₂O 15.60. Gef. H₂O 15.40, 15.18, 15.31.

0.1624 g wasserfreie Sbst.: 0.0333 g N₂SO₄.

C₁₆H₁₆O₄NSNa (341.21). Ber. Na 6.74. Gef. Na 6.65.

p-Toluolsulfo-*d*-methyl-phenyl-alanin,

C₆H₅.CH₂.CH(COOH).N(CH₃).SO₂.C₇H₇.

Um eine vollständige Methylierung zu erzielen, schien es uns auch hier zweckmäßig, Jodmethyl und Alkali im Überschuß anzuwenden.

10 g Toluolsulfo-*d*-phenyl-alanin werden mit 188 ccm ½-Natronlauge (3 Mol.) übergossen und nach Zusatz von 9 g Jodmethyl (2 Mol.) in der

Druckflasche im Bade von 68—70° stark geschüttelt, wobei bald Lösung eintritt. Nach etwa 15 Minuten beginnt die Krystallisation des Natriumsalzes der neuen Verbindung. Nach weiteren 15 Minuten wird die Operation unterbrochen. Handelt es sich um die Gewinnung eines optisch möglichst reinen Präparates, so ist es zweckmäßig, die Abscheidung des Natriumsalzes bei 0° vorzunehmen und zu filtrieren. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Ansäuern das freie Toluolsulfo-*d*-methyl-phenyl-alanin als rasch krystallisierendes Öl ab. Das Natriumsalz läßt sich durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser reinigen; es bildet farblose Nadelchen, die im lufttrocknen Zustand 2 Mol. Wasser enthalten.

0.2941 g lufttr. Sbst. verloren (bei 100° und 15 mm über P₂O₅) 0.0265 g H₂O. — 0.2454 g lufttr. Sbst. verloren 0.0220 g H₂O.

(C₁₇H₁₈O₄NSNa + 2H₂O) (391.25). Ber. H₂O 9.21. Gef. H₂O 9.01, 8.97.

0.2145 g wasserfreie Sbst.: 0.0431 g Na₂SO₄.

C₁₇H₁₈O₄NSNa (355.22). Ber. Na 6.47. Gef. Na 6.51.

Das entwässerte Salz zieht an der Luft wieder Feuchtigkeit an.

Zersetzt man die wäßrige Lösung des gereinigten Natriumsalzes mit Salzsäure, so scheidet sich das *p*-Toluolsulfo-*d*-methyl-phenyl-alanin als bald krystallisierendes Öl ab. Die feste Masse schmilzt zunächst unscharf. Wird sie zweimal in warmem Benzol gelöst und durch Petroläther wieder abgeschieden, so erhält man makroskopisch sichtbare, farblose, rechteckige Täfelchen oder derbe flächenreiche Formen. Sie enthalten Krystallbenzol, das im Vakuumexsiccator, rascher bei 56° entweicht, die benzolfreie Substanz schmilzt bei 92—93° zu einer von Bläschen durchsetzten Flüssigkeit.

0.1428 g Sbst. (bei 15 mm und 77° getr.): 0.3207 g CO₂, 0.0745 g H₂O. — 0.1681 g Sbst.: 6.4 ccm N (33% KOH, 17.5°, 760 mm).

C₁₇H₁₉O₄NS (333.23). Ber. C 61.22, H 5.75, N 4.20.

Gef. » 61.25, » 5.84, » 4.42.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Aceton.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.97^\circ \times 1.3874}{1 \times 0.8165 \times 0.1026} = +32.63^\circ.$$

Das aus der Mutterlauge des Natriumsalzes erhaltene Toluolsulfo-methyl-phenyl-alanin hat im wesentlichen dieselben Eigenschaften und gab bei der Analyse auch ähnliche Zahlen, aber es krystallisiert meist in Nadeln, zeigt einen weniger scharfen Schmelzpunkt und eine geringere Drehung: $[\alpha]_D^{20} = +26.9^\circ$.

Wir sind der Ansicht, daß dieses Präparat teilweise racemisiert ist. Durch Rückverwandlung in das Natriumsalz und dessen Krystallisation aus Wasser läßt es sich in die reinere Form überführen, und die Gesamtausbeute an letzterer ist bei systematischer Arbeit recht gut, während sie an Rohprodukt etwa 90% beträgt.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und heißem Benzol, sehr schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

d-*N*-Methyl-phenyl-alanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot COOH$.

12 g Toluolsulfo-Verbindung wurden in 35 ccm Eisessig gelöst, mit 25 ccm Salzsäure (D 1.19) versetzt und im geschlossenen Rohr 16 Stunden auf 100° erhitzt. Dann wurde die gelbe Lösung unter stark vermindertem Druck zum Sirup verdampft, dieser in kaltem absoluten Alkohol gelöst, einige Kubikzentimeter alkoholischer Salzsäure zugefügt und mit viel absolutem Äther versetzt. Kühlt man noch in der Eis-Kochsalz-Mischung, so scheidet sich das Hydrochlorid des Methyl-phenyl-alanins fast vollständig in Nadelchen ab, während die Toluolsulfosäure in Lösung bleibt. Ausbeute: 7.1 g oder 91% der Theorie.

Die Reinheit des Präparates hängt natürlich ab von der Qualität der angewandten Toluolsulfoverbindung. Das optisch unreine Hydrochlorid krystallisiert in Nadelchen. Wird es mehrmals in Alkohol gelöst, mit wenig alkoholischer Salzsäure versetzt und dann mit Äther gefällt, so krystallisiert es in farblosen, kurzen, rechteckigen Täfelchen.

0.1185 g Sbst. (lufttr.): 0.0790 g AgCl.

$C_{10}H_{13}O_2N$, HCl (215.57). Ber. Cl 16.45. Gef. Cl 16.49.

Das Salz verliert leicht Salzsäure. Es dreht in wäßriger Lösung nach links. Das Drehungsvermögen wächst durch Zusatz von Salzsäure.

Zur Umwandlung in die freie Aminosäure haben wir 6 g des Hydrochlorids in 60 ccm Alkohol gelöst und vorsichtig mit einer 10-prozentigen wäßrigen Lösung von Lithiumhydroxyd versetzt, bis die Flüssigkeit gegen Lackmus neutral war. Dabei fällt die Aminosäure in farblosen, feinen Nadelchen. Die Abscheidung wird durch Zusatz von mehr Alkohol und Abkühlung auf 0° vervollständigt. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ. Zur Reinigung wurde ungefähr in der 40-fachen Menge kochenden Wassers gelöst; beim Abkühlen fielen farblose, verfilzte Nadelchen. Da aber ein erheblicher Teil in der Mutterlauge bleibt, so ist es nötig, diese einzulegen, wobei eine neue starke Krystallisation erfolgt.

0.1222 g Sbst. (i. Vakuumexsiccator getrocknet): 0.3001 g CO_2 , 0.0806 g H_2O .

$C_{10}H_{13}O_2N$ (179.11). Ber. C 67.00, H 7.31.

Gef. » 66.98, » 7.37.

Das *d*-*N*-Methyl-phenyl-alanin wird beim Reiben stark elektrisch und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen im Glühröhrchen teilweise unzersetzt. Der Geschmack ist süßlich-bitter. Ähnlich dem Phenylalanin ist es in indifferenten organischen Solvenzien durchgängig sehr schwer löslich oder fast unlöslich; nur heißer Methyl- oder Äthyl-

alkohol und heißes Wasser lösen erhebliche Mengen. Dagegen wird es von verdünnten Säuren und Alkalien leicht aufgenommen. Die schwach ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat beim Kochen einen farblosen krystallinischen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist. Die saure Lösung wird von Phosphorwolframsäure harzig gefällt; noch eine 1-prozentige Lösung des salzsauren Salzes gibt bei mäßigem Zusatz von Phosphorwolframsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine starke ölige Trübung; beim Erhitzen der Flüssigkeit löst sich das Phosphorwolframat in erheblicher Menge und kommt beim Abkühlen besonders auf 0° wieder rasch heraus; ferner ist es in überschüssiger Phosphorwolframsäure verhältnismäßig leicht löslich.

Auffallend ist das starke Drehungsvermögen der Aminosäure in alkalischer Lösung. Für die nachfolgende Bestimmung diente die Lösung in n_{10} -Natronlauge.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0.77^\circ \times 7.2969}{1 \times 1.007 \times 0.1157} = -48.22^\circ.$$

In n -Natronlauge bei 4-facher Konzentration war die Drehung ebenso groß. Gef. -48.40° .

Trotz der Übereinstimmung sind diese Werte wohl doch noch zu niedrig, da bei den optischen Antipoden eine etwas höhere Zahl gefunden wurde ($[\alpha]_D = +49^\circ$). Schwächer ist die Drehung in salzsaurer Lösung und schwankt mit dem Gehalt an Salzsäure. Wir wollen nur einen Versuch anführen, der mit n -Salzsäure angestellt ist.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1.07 \times 1.8941}{1 \times 1.032 \times 0.111} = -17.7^\circ \text{ (in } n\text{-Salzsäure).}$$

Auch hier läßt sich die Toluolsulfo-Verbindung leichter durch Jodwasserstoffsäure spalten. Die Ausführung der Reaktion geschah in derselben Weise wie beim Toluolsulfo-methyl-leucin. Die Aminosäure wurde zum Schluß aus heißem Wasser umkrystallisiert und zeigte dann dasselbe Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{19} = -48.04^\circ$ (in n -Natronlauge), wie das mit Salzsäure gewonnene Präparat.

Derivate des *l*-Phenyl-alanins.

Bezüglich der Darstellung gilt dasselbe, was zuvor für die *d*-Verbindungen gesagt ist. Wir begnügen uns deshalb damit, die analytischen Daten und andere Zahlenwerte anzuführen.

p-Toluolsulfo-*l*-phenyl-alanin.

Natriumsalz: 0.1874 g lufttrocknes Salz verloren bei dreistündigem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 bei 100° 0.0286 g H_2O .

$C_{16}H_{16}O_4NSNa + 3\frac{1}{2}H_2O$ (404.26). Ber. H_2O 15.60. Gef. H_2O 15.26.

Die freie Toluolsulfoverbindung schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 164—165° (korr.):

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-0.13^\circ \times 1.5722}{1 \times 0.8169 \times 0.1183} = -2.11^\circ \text{ (Acetonlösung),}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.13^\circ \times 1.5679}{1 \times 0.8187 \times 0.1177} = -2.12^\circ \quad »$$

p-Toluolsulfo-*l*-methyl-phenyl-alanin.

Natriumsalz: 0.2300 g lufttrockenes Salz verloren bei dreistündigem Trocknen im Vakuum über P₂O₅ bei 100°: 0.0219 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₄NSNa + 2H₂O (391.25). Ber. H₂O 9.21. Gef. H₂O 9.52.

Das aus dem mehrfach umkrystallisierten Salz dargestellte *p*-Toluolsulfo-*l*-methyl-phenyl-alanin schmolz bei 92.5—94° und gab folgende Drehungszahlen:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-1.85^\circ \times 1.5351}{1 \times 0.8165 \times 0.1085} = -32.06^\circ \text{ (in Aceton).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1.95^\circ \times 1.3893}{1 \times 0.8167 \times 0.1023} = -32.43^\circ.$$

l-N-Methyl-phenyl-alanin.

Die Reinheit der freien Aminosäure wurde durch die Analyse kontrolliert:

0.1207 g Subst. (bei 100° im Vakuum getr.): 0.2959 g CO₂, 0.0787 g H₂O.
— 0.1217 g Subst.: 8.4 ccm N (33% KOH, 19°, 766 mm).

C₁₀H₁₃O₂N (179.11). Ber. C 67.00, H 7.31, N 7.82.

Gef. » 66.86, » 7.30, » 8.03.

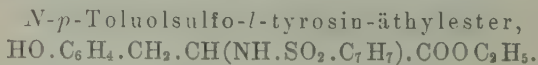
In $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gelöst zeigte sie noch etwas höhere Drehung als der Antipode:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+1.59^\circ \times 7.6052}{2 \times 1.006 \times 0.1225} = +49.06^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+1.63^\circ \times 7.5936}{2 \times 1.005 \times 0.1238} = +49.74^\circ.$$

Derivate des *l*-Tyrosins.

Als Ausgangsmaterial diente Tyrosin, das aus Seidenabfällen durch 6-stündige Hydrolyse mit starker Salzsäure gewonnen war und in 21-prozentiger Salzsäure gelöst, $[\alpha]_D^{19} = -8.0^\circ$ zeigte.



60 g *l*-Tyrosin-äthylester-hydrochlorid werden mit einer Lösung von 12 g Natriumcarbonat in 60 ccm Wasser übergossen, 360 ccm Chloroform zugefügt und kräftig durchgeschüttelt, bis der in Freiheit gesetzte Ester von dem Chloroform ganz aufgenommen ist. Man fügt dann 47 g Toluolsulfochlorid (1 Mol.), gelöst in 150 ccm Chloroform, hinzu, mischt durch kräftiges Schütteln

und läßt einige Stunden stehen, wobei manchmal wieder das durch die Reaktion gebildete Hydrochlorid des *l*-Tyrosinesters auskrystallisiert. Um dieses auch in Reaktion überzuführen, fügt man wieder 12 g Natriumcarbonat, gelöst in 60 ccm Wasser, zu und schüttelt 2 Stunden auf der Maschine. Dabei ist nötig, die in Freiheit gesetzte Kohlensäure von Zeit zu Zeit entweichen zu lassen. Das gelb gefärbte Chloroform enthält die Toluolsulfoverbindung; es wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Trübung eingedunstet. Um Krystalle zu erhalten, wird eine kleine Probe völlig verdunstet, der ölige Rückstand auf -20° abgekühlt und mit Petroläther verrieben. Trägt man die Krystalle in die obige Lösung ein, so scheidet sich die Hauptmenge der Substanz bei Zusatz von Petroläther krystallinisch ab, besonders wenn gleichzeitig durch Kältemischung gekühlt wird. Ausbeute an fast farblosem Rohprodukte 65 g = 73 % der Theorie. Größere Mengen werden am bequemsten gereinigt durch Lösen in eiskalter *n*-Natronlauge und sofortige Ausfällung mit Essigsäure; das zuerst ausgeschiedene Öl krystallisiert bald. Zur Analyse wurde in warmem Chloroform gelöst und durch Zusatz von Petroläther unter gleichzeitiger Abkühlung wieder gefällt.

0.1583 g Sbst. (im Vakuumexsiccator über Paraffin und P_2O_5 getr.):
0.1018 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{21}O_5NS$ (363.25). Ber. S 8.83. Gef. S 8.83.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+0.40^{\circ} \times 1.3893}{1 \times 0.8153 \times 0.1008} = +6.76^{\circ} \text{ (in Alkohol).}$$

Die Substanz schmilzt bei 114° . Sie ist leicht löslich in Alk ohol Äther, Aceton, Essigester, Chloroform und heißem Benzol, aus dem sie beim Abkühlen in schönen Nadelchen krystallisiert. Aus heißem Wasser, in dem sie etwas löslich ist, krystallisiert sie auch in Nadelchen. Sie gibt die Millonsche Reaktion.

N-p-Toluolsulfo-*l*-tyrosin.

45 g Ester werden in 100 ccm 5*n*-Natronlauge gelöst, 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, die Lösung noch mit 150 ccm Wasser verdünnt und mit etwa 110 ccm 5*n*-Salzsäure übersättigt. Das zuerst ausfallende Öl verwandelt sich bei Erhitzen auf dem Wasserbad bald in eine krystallinische Masse, die nach dem Abkühlen auf 0° abgesaugt wird. Sie muß sich in verdünnter Kaliumbicarbonatlösung bei gelindem Erwärmen völlig lösen; sonst ist die Verseifung unvollständig. Ausbeute fast 40 g. Zur Analyse wurde aus 30-prozentigem Alkohol umgelöst, wobei vielfach rosettenförmig gruppierte Nadeln oder Prismen entstehen.

0.1281 g Sbst. (bei 100° und 15 mm über P_2O_5 getr.): 0.2682 g CO_2 ,
0.0588 g H_2O . — 0.1933 g Sbst.: 6.6 ccm N (33 % KOH, 23.5° , 758 mm).

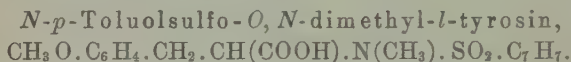
$C_{16}H_{17}O_5NS$ (335.22). Ber. C 57.28, H 5.11, N 4.18.

Gef. » 57.10, » 5.14, » 3.85.

Drehung in alkoholischer Lösung. 0.1004 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.3853 g. $d_4^{21} = 0.8145$. Drehung im 1-dm-Rohr 0.05° nach links. Also $[\alpha]_D^{21} = -0.85^\circ$.

Drehung in alkalischer Lösung. 0.1339 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in $\frac{1}{2}$ -Natronlauge 2.0943 g. $d_4^{20} = 1.039$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 0.57° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -8.58^\circ$.

Die Substanz, welche mit dem kürzlich beschriebenen *O*-(*p*-Toluolsulfo)-*l*-tyrosin¹⁾ isomer ist, schmilzt nach vorherigem geringem Sintern bei $187-188^\circ$ (korr.). Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwerer in Chloroform und Benzol und sehr schwer in kaltem Wasser. Sie löst sich leicht in überschüssigem Alkali, dagegen sind die Monoalkalisalze in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer löslich; dasselbe gilt von dem Ammoniumsalz, das aus warmem Wasser in Blättchen krystallisiert.



10 g *N*-Toluolsulfo-*l*-tyrosin werden in 180 ccm $\frac{1}{2}$ -Natronlauge (3 Mol.) gelöst und mit 13 g Jodmethyl (ca. 3 Mol.) $1\frac{1}{4}$ Stunden in der Druckflasche unter Schütteln in einem Bade von 70° erwärmt. Beim Abkühlen krystallisiert das Natriumsalz in glänzenden Blättchen. Zur Gewinnung der freien Säure übersättigt man vor der Krystallisation des Salzes die Lösung mit 5*n*-Salzsäure. Das ausfallende Öl erstarrt beim Abkühlen und Reiben rasch. Ausbeute fast quantitativ (10.5 g). Zur Reinigung wird es in verdünntem heißem Alkohol gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und durch Abkühlung und weiteren Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Die reine Substanz bildet farblose, glänzende, viereckige Platten. Zur Analyse war sie nochmals aus Essigester unter Zusatz von Petroläther ausgeschieden und im Hochvakuum bei 78° getrocknet.

0.1498 g Sbst.: 0.3254 g CO_2 , 0.0761 g H_2O . — 0.1404 g Sbst.: 4.85 ccm N (17° , 759 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{NS}$ (363.25). Ber. C 59.46, H 5.83, N 3.86.

Gef. » 59.24, » 5.68, » 4.01.

Zur optischen Bestimmung diente die alkoholische Lösung; das optisch reinste Präparat konnte nur durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Natriumsalzes aus heißem Wasser, Rückverwandlung in die freie Säure und deren mehrmaliges Umkrystallisieren erhalten werden:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1.49^\circ \times 1.5930}{1 \times 0.8147 \times 0.1089} = -26.75^\circ \text{ (in Alkohol)}.$$

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Petroläther. Sie schmilzt

¹⁾ B. 48, 99 [1915].

nach vorherigem geringem Sintern bei 141—142° (korr.). Gegen Millons Reagens verhält sie sich ähnlich wie das *O,N*-Dimethyl-tyrosin¹⁾. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung mit einem Überschuß des Reagenses, so tritt meistens eine Fällung ein, und die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich im Laufe von 10—15 Minuten gelbrot. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Erscheinung.

Identität von *l-N*-Methyl-tyrosin und Ratanhin,
 $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

Wie oben erwähnt, gelingt die Verwandlung des Toluolsulfo-dimethyl-*l*-tyrosins in das *N*-Methyl-tyrosin am leichtesten ohne Schädigung der optischen Aktivität durch mäßiges Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium. Die Toluolsulfo-Gruppe wird dabei in Tolylmercaptan verwandelt und gleichzeitig das an Sauerstoff gebundene Methyl als Jodmethyl abgelöst. Die Reaktion beginnt schon zwischen 60° und 70°; es ist aber zweckmäßig, die Temperatur etwas höher zu halten.

5 g Toluolsulfo-dimethyl-*l*-tyrosin werden mit 25 ccm Jodwasserstoff (D 1.96) und 3.5 g Jodphosphonium im geschlossenen Rohr unter häufigem Schütteln im Wasserbade erhitzt. Die Reaktion ist in etwa 15 Minuten beendet. Man erkennt das Ende daran, daß die heiße Flüssigkeit bei ruhigem Stehen nicht mehr braun wird. Das gebildete Tolylmercaptan schwimmt zum größten Teil als Öl auf der wäßrigen Schicht. Nach dem Abkühlen gießt man in 150 ccm kaltes Wasser, wartet, bis das Mercaptan ganz erstarrt ist, und filtriert.

Es wurde nach dem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt, Analyse, Geruch usw. mit *p*-Thiokresol identifiziert. Die in Blättchen krystallisierende Substanz sintert bei 43° und schmilzt bei 44—44.5°.

0.1104 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.2731 g CO₂, 0.0621 g H₂O.
 $\text{C}_7\text{H}_8\text{S}$ (124.13). Ber. C 67.67, H 6.50.
 Gef. » 67.47, » 6.29.

Die wäßrige Lösung wird unter stark vermindertem Druck verdampft, wobei das Hydrojodid des *l*-Methyl-tyrosins krystallinisch zurückbleibt. Löst man es in wenig Wasser und versetzt mit wäßrigem Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, so fällt das *l*-Methyl-tyrosin sofort als farblose krystallinische Masse.

Zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbad, kühlt wieder auf 0° und saugt den Niederschlag ab. Ausbeute 2.4 g oder 89% der Theorie. Zur Reinigung wurde in der 5-fachen Menge Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure kalt gelöst und wieder mit Ammoniak abgeschieden. Dieses Präparat (2 g) war rein.

¹⁾ Friedmann und Gutmann, Bio. Z. 27, 495 [1910].

0.0963 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.2163 g CO₂, 0.0578 g H₂O.
0.1203 g Sbst. 7.55 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₀H₁₃O₃N (195.11). Ber. C 61.50, H 6.71, N 7.18.

Gef. » 61.26, » 6.72, » 7.29.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in 11-prozentiger Salzsäure:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+1.53^\circ \times 2.9909}{2 \times 1.059 \times 0.1094} = +19.75^\circ.$$

Nach dem Umkrystallisieren aus der 225-fachen Menge siedenden Wassers war das Drehungsvermögen unverändert.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+0.77^\circ \times 3.2327}{1 \times 1.057 \times 0.1190} = +19.79^\circ \text{ (in 10-proz. Salzsäure).}$$

Der Wert 18.6°, den G. Goldschmiedt¹⁾ unter denselben Bedingungen für das natürliche Ratanhin gefunden hat, ist etwas kleiner, aber ähnlichen Unterschieden begegnet man auch in den Angaben über das Drehungsvermögen des Tyrosins, und sie erklären sich hauptsächlich durch die Neigung dieser Aminosäuren zur Racemisierung, die natürlich je nach der Behandlung bei der Gewinnung und Isolierung verschieden sein kann. Aus demselben Grunde können wir keine Gewähr dafür leisten, daß die von uns gefundene spezifische Drehung nicht auch noch zu niedrig ist.

Zum weiteren Vergleich von natürlichem und künstlichem Produkt haben wir noch aus letzterem das Kupfersalz und den Methylester in der üblichen Weise hergestellt: Das Salz schied sich aus der blauen wäßrigen Lösung in violetten Prismen ab, und auch der Ester zeigte die größte Ähnlichkeit mit dem von Goldschmiedt beschriebenen Präparat. Den Schmelzpunkt fanden wir allerdings bei 111—112° (korr.), also etwas niedriger als Goldschmiedt ihn (116—117°) angegeben hat.

Zur Analyse wurde der aus Wasser umkrystallisierte Methylester im Hochvakuum bei 78° getrocknet, wobei nur geringer Gewichtsverlust eintrat.

0.0939 g Sbst.: 0.2170 g CO₂, 0.0613 g H₂O.

C₁₁H₁₅O₃N (209.13). Ber. C 63.12, H 7.23.

Gef. » 63.03, » 7.31.

Schließlich sagen wir Hrn. Dr. M. Bergmann, der bei obigen Versuchen mancherlei Hilfe leistete, besten Dank.

¹⁾ u. a. O. Die Angabe lautet $[\alpha]_D^{19} = -18.6^\circ$. Aber Hr. Goldschmiedt hatte die Güte, uns privatim mitzuteilen, daß hier ein Versehen vorliege, daß in Wirklichkeit die Lösung nach rechts drehe, und wir konnten uns davon auch selbst mikropolarimetrisch überzeugen, da Hr. Goldschmiedt uns eine kleine Probe des von ihm studierten Ratanhins zur Verfügung stellte.

46. Otto Mumm, Hugo Hesse und Hans Volquartz:
Zur Kenntnis der Diacylamide.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Februar 1915.)

Während von den Alkylderivaten der Säureamide vielfach beide strukturell möglichen Isomeren, $R.CO.NH.R_I$ und $R.C(:NH).OR_I$, bekannt sind, hat man bei den entsprechenden Acylverbindungen statt zweier Isomere, $R.CO.NH.CO.R_I$ und $R.C(:NH).O.CO.R_I$, immer nur ein einziges Produkt erhalten können¹⁾. Diesem pflegt man, besonders seit den Untersuchungen von Wheeler und seinen Mitarbeitern²⁾, die erste der beiden angegebenen Formeln beizulegen, es also als richtiges Diacylamid aufzufassen.

Da der eine von uns³⁾ vor längerer Zeit zur Darstellung von Diacylamiden eine bequeme Methode aufgefunden hat, bei welcher die O-acylierten Verbindungen zweifellos als primäre Produkte auftreten, haben wir die Frage nach deren Existenz und nach der Konstitution der Diacylamide überhaupt einer erneuten Prüfung unterzogen.

Zur Darstellung der Diacylamide wird das entsprechende Säureimidchlorid in ätherischer oder ligroinischer Lösung mit der wäßrigen Auflösung des Natriumsalzes derjenigen Säure, deren Rest in das Molekül eingeführt werden soll, bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Diacylamid findet sich dann in der ätherischen Lösung, sofern es sich nicht teilweise fest abscheidet. Den Reaktionsverlauf veranschaulicht folgende Gleichung:



Bei der Auswahl der herzustellenden Diacylamide haben wir uns hauptsächlich von folgenden Überlegungen leiten lassen.

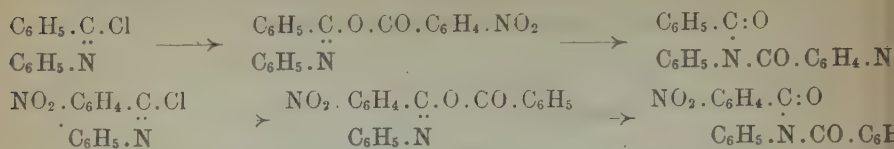
Zunächst mußte an einem möglichst einfach gewählten Beispiel experimentell geprüft werden, ob unter den angegebenen Versuchsbedingungen überhaupt intramolekulare Umlagerungen eintreten. Zu dem Zwecke wurden einerseits Benzanilid-imidchlorid mit *m*-nitro-

¹⁾ Nur Kuhara (C. 1911, I, 1514) scheint die beiden isomeren Formen des Acetyl-benzanilids in Händen gehabt zu haben.

²⁾ Am. 18, 385, 540 [1896]; 19, 136 [1897]; 30, 24 [1903].

³⁾ Mumm, B. 43, 887 [1910].

benzoesaurem Natrium, andererseits *m*-Nitro-benzanilid-imidchlorid mit benzoesaurem Natrium zur Reaktion gebracht:



Fanden keine Atomverschiebungen statt, so mußten die beiden Reaktionen zu verschiedenen Stoffen führen, während sonst die Reaktionsprodukte identisch sein mußten. Da das letztere der Fall war, kann die Konstitution der Diacylamide ohne weiteres aus dem Verlauf der von uns benutzten Reaktion ebenso wenig abgeleitet werden, wie aus allen früheren. — Wir wollen die Reaktionsprodukte ohne Rücksicht auf ihre Konstitution als Diacylamide bezeichnen.

Wenn auch in dem soeben besprochenen Beispiel die Wanderung des Acylrestes vom Sauerstoff zum Stickstoff außerordentlich leicht erfolgte, so konnte sie doch bei geeigneter Wahl der Säurereste so sehr erschwert werden, daß die Isolierung der als Zwischenprodukt auftretenden *O*-acylierten Stoffe möglich wurde.

Dieser Fall konnte z. B. eintreten, wenn der eingeführte Säurerest sehr hoch molekular war. Wir haben deshalb Triphenyl-acetyl-benzanilid aus Benzanilid-imidchlorid und triphenyl-essigsaurem Natrium hergestellt. Der Stoff erwies sich aber als identisch mit dem zum Vergleich aus Triphenyl-acetanilid-imidchlorid und Natriumbenzoat dargestellten Produkt. Ein sehr hohes Molekulargewicht haben die in Betracht kommenden Reste auch bei den Reaktionsprodukten von Säureimidchloriden mit Salzen zweibasischer Säuren, sofern beide Carboxylgruppen zur Reaktion kommen. Bei dem von uns untersuchten Dibenzoyl-oxanilid muß z. B. das Radikal der Benzoyl-oxanilsäure seinen Platz im Molekül wechseln. Das Auftreten labiler Isomere war nicht zu beobachten.

Die Umlagerung des am Sauerstoff acylierten Produktes in sein *N*-acyliertes Isomeres konnte auch infolge sterischer Hinderung erschwert werden, sowohl wenn der in Betracht kommende Säurerest ein aromatischer mit besetzter *ortho*-Stellung war, als auch wenn bei Phenylamiden das *o*-Wasserstoffatom des Benzolkerns substituiert war. Deshalb haben wir einerseits Benzanilid-imidchlorid mit *o*-toluylsaurem Natrium, andererseits Benz-*o*-nitranilid-imidchlorid mit benzoesaurem Natrium umgesetzt, auch wieder ohne die Diacylamide in isomeren Formen fassen zu können. — Übrigens hat Wohl¹⁾ kürzlich

¹⁾ B. 43, 3476 [1910].

auch beobachtet, daß intramolekulare Umlagerungen durch sterische Behinderung nicht beeinflußt werden.

Ebenso war die Anwesenheit von Substituenten an anderer Stelle des Benzolkerns und der Ersatz des aromatischen Restes am Stickstoffatom durch einen aliphatischen ohne Einfluß.

Schließlich konnte auch noch die Stärke derjenigen Säure, deren Radikal in das Molekül eingeführt wird, für die Beständigkeit der *O*-Acyl-Verbindungen von Bedeutung sein.

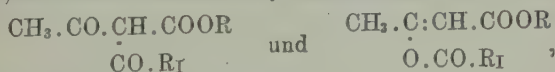
Wir haben deshalb außer Säuren von möglichst verschiedenen Dissoziationskonstanten auch einige Phenole mit in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Auch bei diesen Versuchen haben wir stets nur ein einziges Reaktionsprodukt erhalten können, mit alleiniger Ausnahme des Phenols selbst, das uns den Erwartungen gemäß als primäres Produkt den *O*-Phenyläther des Benzanilids lieferte. Diesen konnten wir durch Erhitzen auf höhere Temperatur glatt in das isomere Benz-diphenylamid überführen:



Den *O*-Phenyläther hatte Hantzsch¹⁾ bereits früher auf ähnliche Weise hergestellt, und die isomere Verbindung ist ebenfalls schon bekannt. Sie ist aus Diphenylamin mit Benzoylchlorid dargestellt worden²⁾, wodurch ihre Konstitution festgelegt ist. Die Möglichkeit der Umwandlung des ersten Produktes in das zweite war früher nicht beobachtet worden.

Da die zur Darstellung der Diacylamide von uns bisher angewandten Methoden immer nur ein einziges Produkt geliefert hatten, haben wir noch auf andere Weise die beiden möglichen Isomeren zu erhalten versucht.

Der Weg, der wohl am meisten Aussicht auf Erfolg versprach, ist durch Untersuchungen von Claisen³⁾ vorgezeichnet. Dieser stand einem ähnlichen Problem wie wir gegenüber, als er den Versuch unternahm, die beiden isomeren Acylverbindungen des Acetessigesters⁴⁾:



und ähnlich gebauter Stoffe darzustellen.

Während aus den Natriumsalzen allgemein die am Kohlenstoff acylierten Derivate entstehen, tritt, wie Claisen gezeigt hat, der

¹⁾ B. 26, 926 [1893]. ²⁾ Hofmann, A. 132, 166 [1865].

³⁾ A. 291, 106 [1896].

⁴⁾ Claisen und Haase, B. 33, 1242 [1900].

Säurerest stets an den Sauerstoff, wenn man das Säurechlorid bei Gegenwart von Pyridin auf die freie Verbindung einwirken läßt. Die Pyridin-Methode hat in der Folgezeit auch anderen Forschern gute Dienste geleistet. Mit ihrer Hilfe ist es z. B. Auwers¹⁾ gelungen, aus Hydroxylverbindungen, welche gleichzeitig ein basisches Radikal enthalten, die sonst kaum zugänglichen *O*-Acylverbindungen darzustellen.

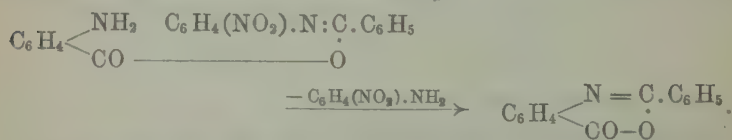
Benzanilid-imidchlorid setzte sich bei Gegenwart von Pyridin in absolut-ätherischer Lösung mit Carbonsäuren zwar glatt um, aber die Reaktionsprodukte waren, auch wenn sie aus indifferenten Lösungsmitteln umkristallisiert wurden, mit den entsprechenden, nach der Schüttelmethode hergestellten Stoffen identisch.

Da die von uns angewandten Synthesen ebensowenig wie die früher benutzten erkennen lassen, ob die Diacylamide wirklich beide Säurereste am Stickstoff enthalten, oder ob sie nicht vielleicht wenigstens zum Teil als *O*-acylierte Verbindungen aufgefaßt werden müssen, haben wir versucht, auf andere Weise einen Einblick in den Bau des Moleküls zu bekommen.

Besonders zweckmäßig erschien es uns, die Säurereste so zu wählen, daß die Möglichkeit zu intramolekularen Ringschlüssen gegeben war. Aus dem Bau der cyclischen Verbindung ließ sich dann die Konstitution des Diacylamides ableiten. Wenn z. B. bei der Umsetzung von anthranilsaurem Natrium mit Benzanilid-imidchlorid, wie Mumm und Hesse²⁾ gezeigt haben, Diphenyl-chinazolon entsteht, so ist dadurch bewiesen, daß der *o*-Amino-benzoyl-Rest am Stickstoff sitzt:



Bildet sich dagegen, wie bei den drei isomeren Benz-nitranilid-imidchloriden mit anthranilsaurem Natrium unter sonst gleichen Bedingungen Benzoyl-anthranil, so folgt daraus, daß hier der Amino-benzoyl-Rest an Sauerstoff gebunden ist:



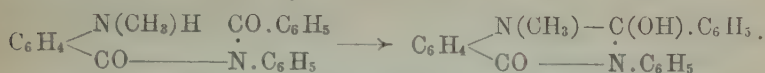
Benzoyl-anthranil war von Mumm und Hesse³⁾ aus Benzanilid-imidchlorid und Anthranilsäure nur nach der Pyridin-Methode erhalten worden.

¹⁾ B. 37, 3900 [1904].

²⁾ B. 43, 2508 [1910].

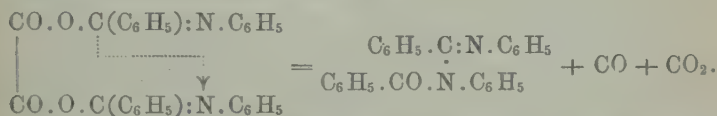
³⁾ loc. cit.

Bei der Umsetzung von Methyl-anthranilsäure mit Benzanilid-imidchlorid entstand ein Körper, der sich durch Kochen mit stark verdünnter Salzsäure in ein Isomeres, das allem Anschein nach auch ringförmige Struktur hatte, umwandeln ließ:



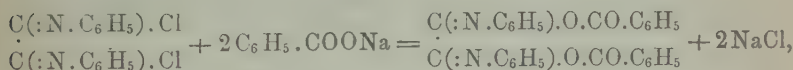
Über weitere cyclische Abkömmlinge von Diacylamiden werden Mumm und Knust demnächst berichten.

Über die Konstitution der Diacylamide hat in einigen Fällen auch ihr Zerfall bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur Aufschluß gegeben. So lieferte Dibenzoyl-oxanilid, das aus Benzanilid-imidchlorid mit Natriumoxalat erhalten wurde, beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter Abspaltung je eines Moleküls Kohlenoxyd und Kohlendioxyd Benzoyl-diphenyl-benzamidin:



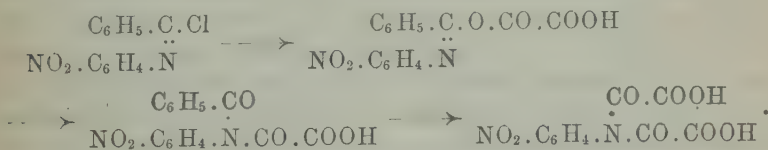
Die Gleichung zeigt, daß ein solcher Zerfall nur dann möglich ist, wenn die Verbindung wenigstens halbseitig *O*-acyliert ist. Einige verwandte Stoffe verhielten sich ebenso.

Versuche zur Darstellung einer mit dem eben beschriebenen Diacylamid isomeren Verbindung aus Oxanilid-imidchlorid und Natriumbenzoat,



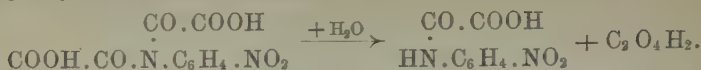
scheiterten an der geringen Reaktionsfähigkeit des Oxanilid-imidchlorids.

Beim Benz-*p*-nitranilid-imidchlorid nahm die Umsetzung mit Kaliumoxalat einen wesentlich anderen Verlauf:



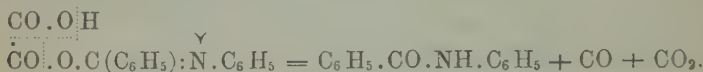
Es geht also nicht nur das primäre *O*-acylierte Produkt sofort in das *N*-acylierte über, sondern es wird auch noch die Benzoylgruppe durch den Rest der Oxalsäure ersetzt. Nur das Endprodukt der Umwandlungsreihe konnte gefaßt werden. Der Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Formel liegt in der Tatsache, daß durch

verdünnte Salzsäure unter Abspaltung des einen Oxalsäurerestes Nitrophenyl-oxaminsäure entsteht:



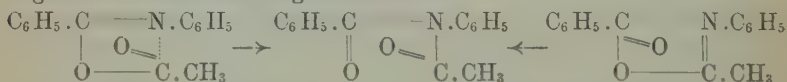
Letztere ist schon früher von Aschan¹⁾ durch Nitrieren von Oxanilsäure dargestellt worden.

Bei der Einwirkung von saurem oxalsaurem Natrium auf Benzanilid-imidchlorid bildet sich intermediär ebenfalls ein Produkt, welches den Oxalsäurerest durch Vermittlung von Sauerstoff gebunden enthält. Dieses spaltet aber spontan schon bei gewöhnlicher Temperatur je ein Molekül Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ab und geht in Benzanilid über:

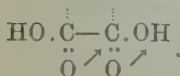


Die Gesamtreaktion, Umwandlung von Benzanilid-imidchlorid in Benzanilid, ist dieselbe, welche sich auch mit Wasser allein abspielt. Daß aber die Oxalsäure an der Reaktion beteiligt ist, geht daraus hervor, daß Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nahezu in der berechneten Menge auftreten.

Die große Neigung der am Sauerstoff acylierten Säureamide zu intramolekularen Umlagerungen ist vielleicht durch das Vorhandensein von Partialvalenzen an dem wandernden Kohlenstoffatom und an dem in Betracht kommenden Stickstoffatom bedingt, indem dem eigentlichen Platzwechsel ein Hinübergreifen der Partialvalenz vom Kohlenstoff- zum Stickstoffatom vorausgeht, etwa so, wie es durch folgende Formelbilder dargestellt wird:



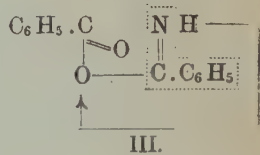
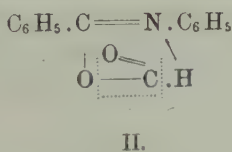
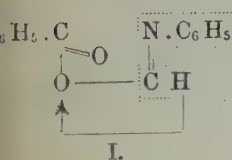
Die Umlagerung wird dann um so schwerer erfolgen, je schwächer die beiden in Betracht kommenden Partialvalenzen sind. Damit mag es zusammenhängen, daß die analogen Abkömmlinge der Säureamide mit einem Alkyl- oder Arylradikal am Sauerstoff beständig sind, und daß bei dem oben beschriebenen Dibenzoyl-oxanilid die Umlagerung der primären O-Acyl-Verbindung in die isomere N-Acyl-Verbindung ebenfalls scheinbar ausbleibt. In der Oxalsäure sättigen sich doch die beiden Partialvalenzen, um die es sich handelt, gegenseitig ab,



¹⁾ B. 18, 2936 [1885].

Die Ursache dafür, daß das Dibenzoyl-oxanilid sich wie eine *O*-acylierte Verbindung verhält, kann aber auch darin liegen, daß bei den Diacylamiden die Umlagerung der *O*-acylierten Verbindungen in die *N*-acylierten umkehrbar ist. Dann muß sich ein Gleichgewicht zwischen den möglichen Isomeren herausbilden, und die Diacylamide sind mit den tautomer reagierenden Substanzen in Parallele zu setzen. Diese Erklärung halten wir für die wahrscheinlichere. — Im Gleichgewicht kann man statt einer einfachen Mischung von *N*-Acyl-Verbindung mit *O*-Acyl-Verbindung mit demselben Recht einen einheitlichen Stoff annehmen, welcher infolge mehr oder minder starker Beteiligung seiner Partialvalenzen bald der einen, bald der anderen Verbindung näher steht.

Wenn die Diacylamide sich in einem derartigen Gleichgewicht befinden, dann ist anzunehmen, daß sie auch noch in anderen Fällen wie den beschriebenen sich wie *O*-Acyl-Verbindungen verhalten werden. Das ist tatsächlich der Fall. Besonders ist hier die von uns mehrfach beobachtete Abspaltung von Isonitril aus Diacylamiden zu nennen: eine Reaktion, welche nicht zu verstehen ist, wenn beide Säurereste am Stickstoff sitzen, die durch die andere Formel aber ohne weiteres erklärt werden kann (Formelbild I). Ferner der schon bei Zimmertemperatur eintretende Zerfall von Formyl-benzanilid in Benzonitril und Kohlenoxyd, dem ebenfalls die Formel einer *O*-acylierten Verbindung am besten gerecht wird (Formelbild II). Und schließlich ist hier auch auf die Spaltung von Dibenzamid in Benzonitril und Benzoessäure bei der Destillation im Vakuum hinzuweisen¹⁾ (Formelbild III).



Experimentelles.

Im Folgenden sollen nur die wichtigsten Eigenschaften der von uns hergestellten Stoffe angegeben werden. Soweit nichts anderes erwähnt ist, wurden sie nach der oben beschriebenen Schüttelmethode gewonnen. Wegen der Darstellung der Säure-imidchloride sei auf unsere frühere Abhandlung²⁾ verwiesen.

¹⁾ Meyer-Jacobson II, 1, 551 [1902].

²⁾ B. 47, 751 [1914].

m-Nitrobenzoyl-benzanilid.

Dargestellt aus Benzanilid-imidchlorid und *m*-nitro-benzoesaurem Natrium, sowie aus *m*-Nitrobenzanilid-imidchlorid und benzoesaurem Natrium. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 142°. Wheeler und Mc. Farland¹⁾ haben den Stoff früher schon auf andere Weise hergestellt.

0.1413 g Sbst.: 10.2 ccm N (19.5°, 764 mm).

$C_{20}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 8.11. Gef. N 8.32.

Triphenylacetyl-benzanilid.

Aus Benzanilid imidchlorid und triphenylessigsäurem Natrium, sowie aus Triphenylacetanilid-imidchlorid und benzoesaurem Natrium.

Das noch nicht bekannte Triphenyl-acetanilid wurde aus Triphenylacetylchlorid und Anilin gewonnen. Es krystallisiert aus Benzol oder Alkohol in weißen Krystallen vom Schmp. 167—168°.

0.2115 g Sbst.: 7.3 ccm N (21°, 753.3 mm).

$C_{26}H_{21}ON$. Ber. N 3.98. Gef. N 3.89.

Zur Umwandlung in das Imidchlorid wurde das Anilid mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid allmählich erwärmt und dann das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird beim Umkrystallisieren aus Ligroin in weißen, prismatischen Säulen vom Schmp. 137° erhalten.

Triphenylacetyl-benzanilid krystallisiert aus Benzol in mikroskopisch feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 185—186°.

0.1194 g Sbst.: 0.3717 g CO_2 , 0.0540 g H_2O .

$C_{33}H_{25}O_2N$. Ber. C 84.80, H 5.35.

Gef. » 84.90, » 5.05.

Malonyl-mono-benzanilid.

Aus saurem malonsaurem Natrium und Benzanilid-imidchlorid. Krystallisiert aus Benzol in weißen Prismen, die bei 100—101° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1074 g Sbst.: 0.2666 g CO_2 , 0.0460 g H_2O .

$C_{16}H_{13}O_4N$. Ber. C 67.84, H 4.68.

Gef. » 67.70, » 4.79.

Succinyl-di-benzanilid.

Aus bernsteinsaurem Natrium und Benzanilid-imidchlorid. Aus Methylalkohol weiße Prismen vom Schmp. 146—147°.

0.1100 g Sbst.: 0.3071 g CO_2 , 0.0530 g H_2O . — 0.1278 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 757.6 mm).

¹⁾ Am. 18, 546 [1896].

$C_{30}H_{24}O_4N_2$. Ber. C 75.63, H 5.05, N 5.89.
Gef. » 76.14, » 5.89, » 6.49.

Fumaryl-di-benzanilid.

Aus Benzanilid-imidchlorid und fumarsaurem Natrium. Aus Alkohol krystallisiert schmilzt es unter Zersetzung bei 194° .

0.1161 g Sbst.: 0.3221 g CO_2 , 0.0584 g H_2O . — 0.1192 g Sbst.: 0.3300 g CO_2 , 0.0544 g H_2O . — 0.1274 g Sbst.: 7.0 ccm N (19° , 741 mm).

$C_{30}H_{22}O_4N_2$. Ber. C 75.97, H 4.75, N 5.91.
Gef. » 75.62, 75.50, » 5.62, 5.03, » 6.01.

o-ToluyI-benzanilid.

Aus Benzanilid-imidchlorid und *o*-toluylsaurem Natrium. Der Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Essigester bei $134-135^\circ$.

0.1027 g Sbst.: 0.3000 g CO_2 , 0.0530 g H_2O .

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. C 80.00, H 5.40.
Gef. » 79.67, » 5.77.

Di-benzoyl-*o*-toluid.

Aus Benz-*o*-toluid-imidchlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus absolutem Alkohol in weißen Prismen vom Schmp. $111-112^\circ$.

0.1922 g Sbst.: 8.15 ccm N (21° , 768.5 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.44. Gef. N 4.89.

Di-benzoyl-*o*-nitranilid.

Aus Benz-*o*-nitranilid-imidchlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen vierseitigen Tafeln vom Schmp. 182° .

0.1292 g Sbst.: 0.3292 g CO_2 , 0.0486 g H_2O .

$C_{20}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 69.36, H 4.04.
Gef. » 69.49, » 4.21.

Di-benzoyl-*m*-toluid.

Aus Benz-*m*-toluid-imidchlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. $140-141^\circ$.

0.1395 g Sbst.: 0.4122 g CO_2 , 0.0709 g H_2O . — 0.1431 g Sbst.: 5.7 ccm N (21° , 771 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. C 80.00, H 5.39, N 4.44.
Gef. » 80.58, » 5.69, » 4.60.

Di-benzoyl-*p*-toluid.

Aus Benz-*p*-toluid-imidchlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus Alkohol in langen weißen Prismen vom Schmp. $142-144^\circ$.

0.1758 g Sbst.: 7 ccm N (19.5°, 768 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.44. Gef. N 4.62.

Di-benzoyl-*m*-nitranilid.

Aus Benz-*m*-nitranilid-imidchlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus absolutem Alkohol in weißen Prismen vom Schmp. 150—151°.

0.1401 g Sbst.: 0.3585 g CO_2 , 0.0436 g H_2O .

$C_{20}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 69.36, H 4.04.

Gef. » 69.79, » 3.48.

Di-benzoyl-methylamid.

Aus Benz-methylamid-imidchlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen prismatischen Säulen vom Schmp. 94—95°.

0.1290 g Sbst.: 0.3531 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.1630 g Sbst.: 8.9 ccm N (17.4°, 770.5 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$. Ber. C 75.31, H 5.44, N 5.86.

Gef. » 74.65, » 5.33, » 6.41.

Di-benzoyl-benzylamid.

Aus Benz-benzylamid-imidchlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Prismen vom Schmp. 108°.

0.1331 g Sbst.: 5.40 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.44. Gef. N 4.74.

Cinnamoyl-benzoyl-benzylamid.

Aus Benz-benzylamid-imidchlorid und zimtsaurem Natrium. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Prismen vom Schmp. 113°.

0.1088 g Sbst.: 4.0 ccm N (13°, 775.5 mm).

$C_{23}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.11. Gef. N 4.43.

Benz-diphenylamid.

Aus Benzanilid-imidchlorid und Natriumphenolat wurde der *O*-Phenyläther des Benzanilids erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 105° schmolz.

0.1326 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 749.5 mm).

$C_{19}H_{15}ON$. Ber. N 5.15. Gef. N 5.45.

Erhitzt man das Produkt 1 Stunde lang auf 240° und krystallisiert dann aus Alkohol um, so zeigt es den Schmp. 180° und ist mit dem schon bekannten Benz-diphenylamid, das als Vergleichspräparat hergestellt wurde, identisch.

o-Nitro-phenyläther des Benzanilids.

Aus Benzanilid-imidchlorid und *o*-Nitrophenol-natrium. Krystallisiert aus Alkohol in Würfeln vom Schmp. 116°.

0.1430 g Sbst.: 11.6 ccm N (18° , 752 mm).

$C_{19}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 8.81. Gef. N 9.28.

Versuche, den Körper in ein Isomeres umzulagern, verliefen erfolglos.

Benz-pikryl-anilid.

Aus Benzanilid-imidechlorid und Natriumpikrat. Krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. $195-196^{\circ}$.

0.1057 g Sbst.: 0.2166 g CO_2 , 0.0314 g H_2O .

$C_{19}H_{12}O_7N_4$. Ber. C 55.73, H 2.93.

Gef. » 55.89, » 3.32.

Seinem ganzen Verhalten nach enthält der Stoff den Trinitrophenyl-Rest am Stickstoff. Ein Isomeres ließ sich nicht erhalten.

Benz-pikryl-toluid (o).

Aus Benz-o-toluid-imidechlorid und Natriumpikrat. Krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Rhomben vom Schmp. $223-224^{\circ}$.

0.1256 g Sbst.: 0.2597 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — 0.1230 g Sbst.: 14.2 ccm N (20° , 758.5 mm).

$C_{20}H_{14}O_7N_4$. Ber. C 56.87, H 3.32, N 13.27.

Gef. » 56.40, » 3.67, » 13.17.

[o-Oxy-benzoyl]-benzanilid.

Aus Benzanilid-imidechlorid und salicylsaurem Natrium. Krystallisiert aus Benzol in weißen Prismen vom Schmp. 189° .

0.1024 g Sbst.: 0.2856 g CO_2 , 0.0429 g H_2O .

$C_{20}H_{15}O_3N$. Ber. C 75.71, H 4.73.

Gef. » 76.05, » 4.60.

[o-Oxy-benzoyl]-benz-o-toluid.

Aus Benz-o-toluid-imidechlorid und salicylsaurem Natrium. Krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in weißen Nadeln vom Schmp. $122-123^{\circ}$.

0.1415 g Sbst.: 0.3924 g CO_2 , 0.0648 g H_2O . — 0.1606 g Sbst.: 6.15 ccm N (20.5° , 750.5 mm).

$C_{21}H_{17}O_3N$. Ber. C 76.13, H 5.14, N 4.23.

Gef. » 75.63, » 5.13, » 4.32.

Diphenyl-chinazon.

Aus Benzanilid-imidechlorid und anthranilsaurem Natrium. Näheres vergl. bei Mumm und Hesse¹⁾.

¹⁾ B. 43, 2511 [1910]

Benzoyl-anthranil.

Aus den drei isomeren Benz-nitranilid-imidchloriden und anthranilsaurem Natrium entstand Benzoyl-anthranil, das durch Vergleich mit besonders hergestelltem Benzoyl-anthranil und durch die Analysen identifiziert wurde.

0.1381 g Sbst.: 0.3802 g CO_2 , 0.0520 g H_2O . — 0.1832 g Sbst.: 10.1 cem N (19.5°, 769.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ Ber. C 75.34, H 4.04, N 6.28.
Gef. » 75.08, » 4.21, » 6.41.

[o-Methylamino-benzoyl]-benzanilid.

Aus Benzanilid-imidchlorid und methyl-anthranilsaurem Natrium. Krystallisiert aus Essigester in Prismen vom Schmp. 188°.

0.1058 g Sbst.: 0.2968 g CO_2 , 0.0545 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. C 76.36, H 5.44.
Gef. » 76.50, » 5.77.

Durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure wandelt sich das Produkt in ein (wahrscheinlich cyclisches) Isomeres um, das bei 142° schmilzt.

0.1062 g Sbst.: 0.2971 g CO_2 , 0.0560 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. C 76.36, H 5.44.
Gef. » 76.30, » 5.92.

Oxalyl-dibenzanilid.

Aus Benzanilid-imidchlorid und Kaliumoxalat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Prismen, die bei 212—213° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1196 g Sbst.: 0.3270 g CO_2 , 0.0488 g H_2O . — 0.1000 g Sbst.: 5.8 cem N (19°, 746 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ Ber. C 75.00, H 4.45, N 6.26.
Gef. » 74.57, » 4.57, » 6.52.

Durch einstündiges Erhitzen auf 220—230° ging das Produkt unter Abspaltung je eines Moleküls Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in Benzoyl-diphenyl-benzamidin über, das nach dem Umkrystallisieren in Übereinstimmung mit früheren Angaben bei 172° schmolz.

0.0950 g Sbst.: 0.2863 g CO_2 , 0.0496 g H_2O . — 0.1248 g Sbst.: 0.3774 g CO_2 , 0.0634 g H_2O . — 0.1060 g Sbst.: 7.1 cem N (20°, 755 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ Ber. C 82.90, H 5.45, N 7.44.

Gef. » 82.20, 82.42, » 5.84, 5.64, » 7.60.

1.3050 g Sbst.: 0.070 g CO_2 , 72 cem CO (20°, 755 mm). — 0.5280 g Sbst.: 25.3 cem CO_2 , 24.9 cem CO (18°, 759 mm).

Ber. CO_2 9.82, CO 6.23.

Gef. » 5.80, 8.87, » 6.38, 5.45.

Oxalyl-dibenz-*o*-toluid.

Aus Benztoluid-imidechlorid und Kaliumoxalat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Krystallen vom Schmp. 171—173°.

0.1468 g Sbst.: 0.4060 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1735 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 754 mm).

C₃₀H₂₄O₄N₂. Ber. C 75.63, H 5.04, N 5.88.

Gef. » 75.43, » 5.28, » 6.24.

Di-oxalyl-*p*-nitro-benzanilid.

Aus *p*-Nitro-benzanilid-imidechlorid und Kaliumoxalat. Krystallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln, die unter Zersetzung bei 270° schmelzen.

0.1335 g Sbst.: 0.2018 g CO₂, 0.0355 g H₂O. — 0.1244 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 771.5 mm).

C₁₀H₆O₈N₂ + H₂O. Ber. C 40.00, H 2.86, N 9.33.

Gef. » 41.23, » 2.97, » 9.34.

Beim Behandeln der wäßrigen Lösung des Stoffes mit Salzsäure scheidet sich nach längerer Zeit 4-Nitrophenyl-oxaminsäure in Form weißer Krystallfäden vom Schmp. 216° ab.

0.1006 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 743 mm).

C₈H₆O₅N₂. Ber. N 13.33. Gef. N 13.34.

Benzanilid.

Dieser Stoff wurde erhalten aus Benzanilid-imidechlorid und saurem oxalsaurem Kalium. Auf je ein Molekül entstand nahezu die für ein Molekül Kohlenoxyd und ein Molekül Kohlendioxyd berechnete Gasmenge.

0.3 g (1 Mol) saures Kaliumoxalat gab mit 2.3 g (1.1 Mol) Benzanilid-imidechlorid statt der berechneten 400 ccm, 358 ccm Gas, das zur Hälfte aus Kohlenoxyd, zur anderen Hälfte aus Kohlendioxyd bestand.

Berichtigung.

Jahrg. 47, Heft 16, S. 2976, im Titel lies: »R. Speitel« statt »J. Speitel«.



Sitzung vom 8. März 1915.

Vorsitzender: Hr. E. Beckmann, Vizepräsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 22. Februar wird genehmigt.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Geide, Dr. W., Leipzig;
Mascioni, Dr. B., Basel;
Heller, Erwin, Berlin.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

2281. Seifert, O., Die Nebenwirkungen der modernen Arzneimittel. Würzburg 1915.
2287. Verein deutscher Chemiker, Hauptversammlung in Bonn vom 3. bis 6. Juni 1914.
-

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

W. Mecklenburg: Über die Untersuchungen von trüben Lösungen (mit Demonstrationen). — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
E. Beckmann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

47. L. Balbiano: Über die Verwendung wäßriger Mercuriacetat-Lösung zur Untersuchung des Terpen-Anteils der ätherischen Öle.

(Eingegangen am 8. Februar 1915.)

In einer im Jahre 1901 in der Chemiker-Zeitung¹⁾ erschienenen Mitteilung habe ich die kalt gesättigte wäßrige Lösung von Mercuriacetat als Reagens zum Nachweis von Olefinen in natürlichen Erdölen vorgeschlagen. Genanntes Reagens ist indifferent gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen, Paraffinen und den cyclisch-gesättigten »Naphthenen«, wirkt dagegen oxydierend auf Olefine, wobei sich das Mercuriacetat in unlösliches Mercurosalz verwandelt. Meine Versuche sind im letzten Jahrzehnt von anderen Chemikern bestätigt und erweitert worden. Hr. Dr. Jenö Tausz²⁾ unterwarf die von mir für den Nachweis der Petroleum-Benzine in Vorschlag gebrachte Methode einer eingehenden experimentellen Prüfung und kam zu dem Ergebnis: »Die Methode ist somit für den Nachweis der unter 100° siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe brauchbar«. Tausz modifizierte die Methode in praktischer Weise dadurch, daß er das Mercuriacetat bei 100° statt bei gewöhnlicher Temperatur reagieren ließ; die Dauer der Reaktion wird dadurch auf drei Stunden abgekürzt.

Andere Chemiker benutzten die Oxydation mit Mercuriacetat-Lösung zur Prüfung auf Doppelbindungen in Fettkörpern, unter ihnen Leys³⁾, ohne mich zu zitieren, obwohl meine Arbeit sechs Jahre vor der seinigen erschienen ist.

C. Grimaldi und L. Prussia⁴⁾ benutzten die Mercuriacetat-Lösung zur Erkennung und Bestimmung der Verfälschung von Terpeninöl durch Erdölderivate.

Wie ich im Jahre 1909 gezeigt habe⁵⁾, kann meine Methode auch zur Trennung solcher natürlichen Verbindungen aus ätherischen Ölen dienen, welche die beiden Radikale »Allyl« und »Propenyl« enthalten. Behandelt man nämlich ein Gemisch solcher Verbindungen mit der

¹⁾ Ch. Z. 25, 932 [1901].

²⁾ Beiträge zur Identifizierung und Kenntnis der Kohlenwasserstoffe des Erdöls. Inaug.-Dissert., Karlsruhe 1911.

³⁾ Bl. [4] 1, 262, 543 [1907].

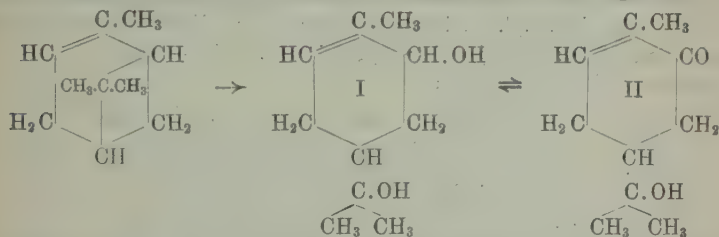
⁴⁾ A. ch. appl. 1, 324 [1914].

⁵⁾ R. A. L. [5] 28, I, 372 [1909]; B. 42, 1502 [1909].

berechneten Menge Mercuriacetat, so reagiert zunächst nur die Allylverbindung unter Bildung einer festen Mercuriacetat-Verbindung, während die Propenyl-Verbindung unangegriffen bleibt und mit Wasserdampf verflüchtigt werden kann. Bis jetzt ist dies die einzige brauchbare Methode zur Unterscheidung der beiden Verbindungsklassen.

Die Einwirkung des Mercuriacetats auf die bisher untersuchten Terpene verlief in zweierlei Art. Pinen wird zu Dioxy-pinen¹⁾ oxydiert, Camphen dagegen liefert die Mercuriacetat-Verbindung eines Oxy-camphens. Hier bietet sich also ein Mittel zur Trennung dieser beiden Terpene in den ätherischen Ölen, und ich habe ein analytisches Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, in einem Kohlenwasserstoffgemisch Paraffine, aromatische Kohlenwasserstoffe, Cycloparaffine, Olefine und Terpene mittels gesättigter Mercuriacetat-Lösung nachzuweisen und zu bestimmen. Die erhaltenen Resultate bilden den Inhalt dieser kurzen Mitteilung.

¹⁾ Auf die Bemerkungen von G. G. Henderson und J. W. Agnew, Soc. 95, 289 [1909], über die Konstitution des aus Pinen durch Mercuriacetat erhaltenen Dioxy-pinen habe ich nichts erwidert, weil ich ihren Schlüssen keine Tatsachen entgegen zu halten hatte. Sie konnten im ersten Stadium der Oxydation Sobrerol (I) isolieren; im zweiten Stadium verwandelt sich dieses in das Keton (II), aus welchem sie durch Reduktion mittels Natriums in feucht-ätherischer Lösung Sobrerol regenerieren konnten, während ich mit aus Aluminiumamalgam entwickeltem Wasserstoff diesen Übergang nicht hatte bewerkstelligen können. Ihre Schlußfolgerungen waren also begründet.



Indessen hatte ich mir die Bildung des Sobrerols im ersten Reaktionsstadium immer nur schwer erklären können, weil ich gefunden hatte, daß das durch Hydrierung von Pinen nach Sabatier-Senderens entstehende Pinan nicht mit wäßriger Mercuriacetat-Lösung reagiert. Ich folgerte hieraus, daß die Oxydationswirkung des Mercuriacetats nur durch die Äthylenbindung, nicht aber durch die Brückenbindung ausgelöst wird, wie ich in meiner Erklärung ausgeführt habe. Erteilt man dem Pinen die von Wagner und Baeyer durch den Abbau mit Permanganat begründete Formel, so befindet sich die Äthylenbindung nicht an dem Kohlenstoffatom, an welchem die Isopropylgruppe haftet; es mußte also zunächst eine Verschiebung der Doppelbindung im Pinen erfolgt sein. Ende 1911 wurde von Zelinski, B. 44, 2782

Experimenteller Teil.

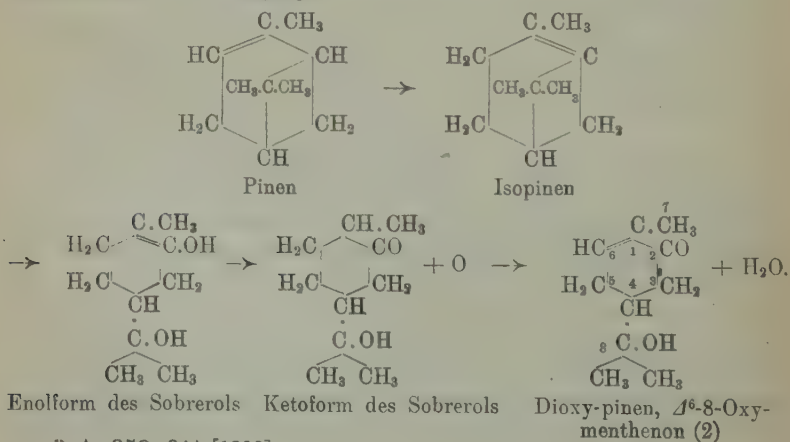
I. Zunächst hatte ich zu ermitteln, ob reines Pinen bei der Oxydation mit Quecksilberlösung kleine Mengen Cymol liefert oder nicht. Ich stellte nach der Vorschrift von Wallach¹⁾ aus Pinen-nitroschlorid durch Zersetzung mit alkoholischer Anilin-Lösung reines Pinen dar. Es zeigte unter 750 mm Druck den Sdp. 155.2—155.8°.

5 ccm Pinen wurden mit einer Lösung von 40 g trockenem Mercuriacetat in 160 ccm Wasser 40 Minuten geschüttelt; nachdem sich ein Niederschlag von Mercuroacetat gebildet hatte, wurde die Masse 1½ Stunden im Ölbad an einem Soxhletschen Rückflußkühler mit doppelter Wasserzirkulation zu lebhaftem Sieden erhitzt. Man destillierte darauf etwa 90 ccm Flüssigkeit ab; aus dieser ließen sich mittels eines Scheidetrichters und einer in Hundertel geteilten Bürette 0.35 ccm eines aufschwimmenden Öls abscheiden, welches noch die Reduktion zu Mercuroacetat hervorrief.

Bei einem anderen Versuche, bei welchem das Kochen am Rückflußkühler drei Stunden fortgesetzt worden war, lieferten 5 ccm Pinen 0.02 ccm Öl, welches noch die Reaktion mit Mercuriacetat zeigte.

[1911], gezeigt, daß Pinen von einem in geeigneter Weise hergestellten Palladiumschwarz bei gewöhnlicher Temperatur katalytisch zu Isopinen isomerisiert wird, in welchem sich die Doppelbindung an dem mit der Isopropylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom befindet.

Wir haben danach drei Reaktionsstadien anzunehmen: 1. Verschiebung der Doppelbindung, 2. Lösung der Brückenbindung, 3. Absättigung der freien Valenzen mit Hydroxyl, und wir gelangen so zur Ketoform des Sobrerols, welche schließlich zu Dioxy-pinen oxydiert wird. Die folgenden Formeln veranschaulichen diese Übergänge:



¹⁾ A. 258, 344 [1890].

Unter diesen Bedingungen waren also 99.6 % des Pinens oxydiert worden; 47.8 % waren in Dioxy-pinen verwandelt worden, wie sich aus der Menge des erhaltenen Semicarbazons, 3.248 g, ergab. Weitere Versuche mit rechtsdrehenden und linksdrehenden Pinenen, die durch fraktionierte Destillation von Handels-Terpentinölen erhalten worden waren, gaben unter Variation der Dauer des Erhitzens die folgenden Resultate:

	Dauer des Erhitzens	
<i>d</i> -Pinen Sdp. 158—159°	1½ Stdn.	5 ccm gaben 0.05 ccm mit Mercuriacetat reagierendes Öl
<i>l</i> -Pinen Sdp. 158—160°	2 Stdn.	5 ccm gaben 0.05 ccm mit Mercuriacetat reagierendes Öl
Pinen aus venetianischem Terpentin; im Laborat. destilliert und rektifiziert Sdp. 160—161°	4 Stdn.	5 ccm gaben 0.1 ccm mit Mercuriacetat reagierendes Öl

Resultat: Wird Pinen mit der erforderlichen Menge Mercuriacetat, gelöst in 4 Tln. Wasser, 2—4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, so wird es vollständig zersetzt; es verharzt zum großen Teil, doch werden etwa 50 % in Dioxy-pinen verwandelt. Hiermit ist festgestellt, daß bei der Oxydation keine merklichen Mengen Cymol entstehen.

II. Mit nach Wallach gereinigtem Pinen wurden folgende Versuche angestellt:

a) 4.5 ccm Pinen wurden mit 0.5 ccm Petroläther vom Sdp. 40—65° (welcher sich als indifferent gegenüber Mercuriacetat erwies) vermischt und mit 40 g Mercuriacetat, gelöst in 160 g Wasser, drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wurden 80—90 ccm Flüssigkeit abdestilliert, aus der sich 0.35 ccm eines mit Mercuriacetat nicht mehr reagierenden Öls abschieden.

b) Es wurde die Einwirkung wäßriger Mercuriacetat-Lösung auf Pinan $C_{10}H_{18}$, welches aus Terpentinöl-Pinen durch Hydrierung nach Sabatier-Senderens erhalten war, untersucht. Das angewandte Pinan siedete bei 166° und reagiert weder in der Kälte noch in der Wärme mit Mercuriacetat-Lösung.

5 ccm Pinan wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 40 g trockenem Mercuriacetat, gelöst in 160 ccm Wasser geschüttelt. Nach 48 Stunden war die Lösung noch vollständig klar. Darauf wurde 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und alsdann wurden etwa 100 ccm Flüssigkeit abdestilliert, auf welcher

4.7 ccm unverändertes Pinan schwammen. Die wäßrige Lösung war nach dem Kochen schwach gelb gefärbt, und es hatte sich durch Hydrolyse des Mercuriacetats eine kleine Menge roten Quecksilberoxyds abgesetzt.

c) Eine Mischung von 4.5 ccm Wallachschem Pinen und 0.5 ccm Pinan wurden mit 40 g trockenem Mercuriacetat, gelöst in 160 ccm Wasser, behandelt und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht; darauf wurden etwa 100 ccm Flüssigkeit abdestilliert; aus dieser schieden sich 0.7 ccm eines mit Mercuriacetat in der Kälte reagierenden Öls ab. Man ließ darauf unter Zusatz von 10 ccm gesättigter Acetat-Lösung die Reaktion sich während 48 Stunden in der Kälte vollenden und destillierte dann im Dampfstrom etwa 10 ccm ab, aus welchen sich 0.3 ccm eines nicht mehr mit Mercuriacetat reagierenden Öls abschieden. Aus diesem Versuche folgt, daß das Pinen vollständig oxydiert war, und daß 60 % des Pinans aus dem Gemisch wiedererhalten wurden.

III. Das angewandte Camphen stammte aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum; es destillierte von 155—156°. Die Reaktion wurde in saurem Medium bewerkstelligt; die zum Ansäuern benutzte Essigsäure war vorher auf ihre Indifferenz gegenüber Mercuriacetat geprüft worden¹⁾.

a) 2 g Camphen wurden sieben Stunden mit 16 g Mercuriacetat — die theoretische Menge wäre 9.3 g —, gelöst in 64 g Wasser, unter Zusatz von 5 ccm Eisessig gekocht. Das Camphen war vollständig in Reaktion getreten und hatte sich in die unlösliche Mercuriacetat-Verbindung verwandelt. Diese war als gelblichweißer Niederschlag ausgeschieden; sie wurde mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten wurden 10.5 g vom Schmp. ca. 187°. Für 2 g Camphen berechnen sich 9.8 g der Verbindung $C_{10}H_{16}O(HgO_2C_2H_3)_2$. Die 10.5 g wurden in verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter Säure + 1 Vol. Wasser) suspendiert und in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben im Wasserbade 8 Stunden mit granuliertem Zink (15—20 g) erhitzt. Darauf wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei 1.5 g Camphen überging.

b) 2 g Camphen, gelöst in 5 ccm Benzol, wurden mit derselben Menge Mercuriacetat-Lösung wie unter a) (16 g in 64 g Wasser) 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und darauf mit Wasserdampf destilliert. Es gingen 4.3 ccm Benzol über, welches nicht mit Mercuriacetat reagierte; aus dem Niederschlag, der gewaschen und

¹⁾ Die von Kahlbaum laut Katalog unter Spezialmarke gelieferte Essigsäure entspricht dieser Bedingung. Viele von verschiedenen Fabriken bezogene Säuren reduzieren Mercuriacetat mehr oder weniger stark je nach der Menge der in ihnen enthaltenen ungesättigten Säuren.

getrocknet 9.63 g wog und gegen 190° schmolz, wurden 1.88 g Camphen wiedergewonnen.

c) 2 g Camphen wurden in 5 ccm Pinan gelöst und mit derselben Menge Mercuriacetat-Lösung wie unter a) (16 g in 64 g Wasser) 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Destillieren wurden 4.5 ccm Pinan erhalten und aus der Mercuriacetat-Verbindung (10 g vom Schmp. 188—189°) wurden 1.7 g Camphen regeneriert.

d) 1 g Camphen wurde in 2 ccm Wallachschem Pinen gelöst und 2½ Stunden mit 23 g Mercuriacetat, gelöst in 92 g Wasser, unter Zusatz von 2 ccm Eisessig unter Rückfluß gekocht. Beim Destillieren mit Wasserdampf wird kein unverändertes Terpen mehr gefunden.

Der Niederschlag besteht aus Mercuroacetat und aus der Mercuriacetat-Verbindung des Camphens; außerdem ist er mit Quecksilbertropfchen durchsetzt. Er wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und darauf im Wasserbade mit Zink und Salzsäure erhitzt. Nach 8-stündigem Erhitzen am Rückflußkühler wurde mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat sammelten sich etwa 0.7 g Camphen. Die abfiltrierte, wäßrige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und destilliert; hierbei blieb ein öliges Rückstand, welcher bei der Behandlung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat 0.95 g Semicarbazon des Dioxy-pinens lieferte, entsprechend 30% des angewandten Pinens.

IV. Eine Mischung von 5 ccm Wallachschem Pinen, 2 ccm Cymol, 2 ccm Pinan und 1 g Camphen wurden mit 33 g trockenem Mercuriacetat, gelöst in 132 ccm Wasser, unter Zusatz von 5 ccm Eisessig, behandelt. Die Masse wurde 2½ Stunden am Rückflußkühler in lebhaftem Sieden erhalten und zwecks feiner Verteilung der sich allmählich abscheidenden Quecksilberverbindungen häufig geschüttelt. Aus dem Wasserdampf-Destillat schieden sich 3.5 ccm eines öligen Gemisches von Cymol und Pinan ab; dieses Öl reagiert nicht mit Mercuriacetat, ein Beweis, daß die Reaktion vollendet war. Aus dem Niederschlag von Mercuroacetat und Camphen-Mercuriacetat-Verbindungen wurde durch Behandlung mit Zink und Salzsäure und nachfolgende Dampfdestillation etwa 0.6 g Camphen regeneriert, welches einige Tage flüssig blieb, dann aber krystallinisch wurde.

Die wäßrige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich verdampft. Es verblieb ein rotgelbes Öl, welches in Alkohol gelöst und mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat behandelt wurde. So wurden

0.85 g Semicarbazon des Dioxy-pinens erhalten, entsprechend etwa 25% des angewandten Pinens.

Aus vorstehend beschriebenen Versuchen ergibt sich:

1. Die oxydierende Wirkung einer wäßrigen Mercuriacetat-Lösung wird durch den Einfluß der Wärme bedeutend erleichtert, auch im Falle der Entstehung einer Terpen-Mercuriacetat-Verbindung, wie beim Camphen.

2. Mercuriacetat reagiert weder mit aromatischen Kohlenwasserstoffen — wie schon durch meine Untersuchungen aus dem Jahre 1901 festgestellt — noch mit Cycloparaffinen, wie ich im Jahre 1904¹⁾ mit Dr. Angelucci am 1.3-Dimethyl-cyclohexan aus Camphersäure gezeigt habe, noch mit bicyclischen Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{18}$ (Typus Pinan). Diese Tatsachen wurden von Tausz bestätigt und ergänzt durch die Prüfung der Paraffine, die sich als indifferent gegenüber Mercuriacetat erwiesen haben.

3. Mercuriacetat reagiert quantitativ mit Camphen unter Bildung der Mercuriacetat-Verbindung eines Oxy-camphens, welche bei der Zersetzung mit Zink und Salzsäure Camphen im Betrage von 70 — 94% der angewandten Menge zurückliefert. Das Manko wird bedingt durch die technische Schwierigkeit, kleine Mengen Camphen bei der Dampfdestillation quantitativ zu kondensieren.

4. Aus einem Gemisch von Terpenen, Cycloparaffinen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Paraffinen lassen sich durch wäßrige Mercuriacetat-Lösung die Terpene abtrennen.

Ich benutze die Gelegenheit, an diejenigen Fachgenossen, welche neue Terpene auffinden und bearbeiten, die Bitte zu richten, sie auf ihr Verhalten zu der genannten Lösung prüfen zu wollen. Auf diese Weise würde die direkte Analyse des Terpenanteils der ätherischen Öle, wie sie durch meine Untersuchungen angebahnt ist, vervollständigt werden.

Turin, Organ.-chem. Laboratorium des Kgl. Polytechnikums, Februar 1915.

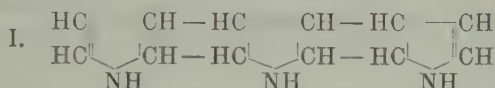
¹⁾ R. A. L. [5]. 13, II, 142 [1904].

48. Hans Fischer: Über Polymerisationen bei tri- und tetraalkylierten Pyrrolen.

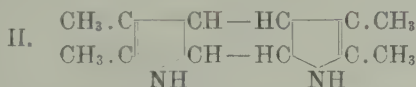
[Aus dem Physiologischen Institut der Universität München.]

(Eingegangen am 24. Februar 1915.)

Wie Dennstedt und Voigtländer¹⁾ gefunden haben, geht Pyrrol leicht über in Tripyrrol, dem die Autoren folgende Konstitution zuschreiben:



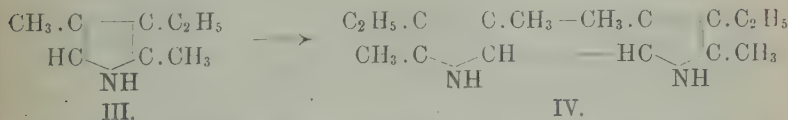
Während wir so beim Pyrrol eine Vereinigung von 3 Pyrrolkernen sehen, findet bei dialkylierten Pyrrolen in α, β Stellung nur ein Zusammentreten von 2 Molekülen statt. Dennstedt¹⁾ hat diese Polymerisation beim α, β -Dimethyl-pyrrol gefunden; er stellte für das Bis-dimethylpyrrol folgende Formel auf:



und Piloty hat diesen Körper dann mit Thannhauser²⁾, wie Wilke³⁾, näher untersucht. Bemerkenswert ist, daß dieses Bispyrrol im Vakuum unzersetzt destilliert.

Daß trisubstituierte Pyrrole solche Bisverbindungen geben, war bis jetzt nicht bekannt. Piloty und Wilke⁴⁾ haben zwar beobachtet, daß die α, β -Dimethyl-pyrrol- β_1 -carbonsäure ein rotes Pikrat liefert, das nach der Analyse das Salz eines Bispyrrols war. Rein haben die Autoren das Pikrat nicht erhalten und sie geben an, daß bei diesem Salz selbst in kalten Lösungsmitteln leicht die Trennung in die beiden Komponenten erfolgt.

Es hat sich nun gezeigt, daß das Kryptopyrrol (III.)



sowohl beim Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Lösung oder beim längeren Kochen des Pikrates mit Essigäther sich

¹⁾ Dennstedt und Voigtländer, B. 27, 476 [1894]. — Dennstedt, B. 21, 3429 [1888]; 22, 1924 [1889].

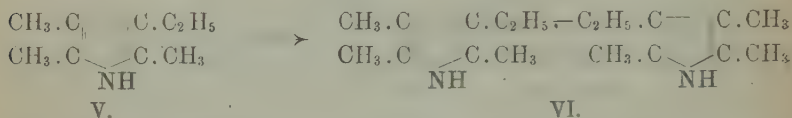
²⁾ Piloty und Thannhauser, A. 390, 191.

³⁾ Piloty und Wilke, B. 45, 2586 [1912].

⁴⁾ Piloty und Wilke, B. 46, 1597 [1913].

polymerisiert zu der Bisverbindung, die die Ehrlichsche Reaktion nicht mehr gibt und der wahrscheinlich die Konstitution IV zukommt. Die Bisverbindung entpolymerisiert sich leicht durch Erhitzen auf höhere Temperatur im Vakuum, so daß Kryptopyrrol wieder gewonnen wird. Ausgezeichnet ist die Bisverbindung durch die rot-orange Farbe des Pikrates, während das Kryptopyrrol mit Pikrinsäure ein hellgelbes Salz liefert. Beim Hämopyrrol konnte eine Polymerisation unter den gleichen Bedingungen nicht erzielt werden.

Auch Phyllopyrrol (V.), ein tetrasubstituiertes Pyrrol, geht leicht in eine Bisverbindung über, der folgende Konstitution (VI.) zukommen muß:



und die ausgezeichnet ist durch ein schön krystallisierendes hellgelbes Pikrat. Beim Bis-phyllopyrrol erfolgt die Entpolymerisation besonders leicht. Schon beim Erhitzen im Dampfstrom erfolgt ein teilweiser Zerfall zu Phyllopyrrol. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur steigt die Ausbeute, jedoch geht die Rückverwandlung in den monomolekularen Zustand nicht völlig zu Ende, ebenso wenig wie beim Bis-kryptopyrrol. Diese Feststellungen geben den Schlüssel für die Erklärung der von Piloty und seinen Mitarbeitern aufgefundenen Hämopyrrole e, f und g.

Hämopyrrole ist polymerisiertes Kryptopyrrol, das Piloty und Stock¹⁾ fast rein und in guter Ausbeute aus dem Hämopyrrol-Gemisch isoliert haben. Offenbar haben die Autoren das Kochen mit Essigäther, wodurch sie die Trennung der Pyrrolpikrate bewirken, lange fortgesetzt und so das Hämopyrrole künstlich gebildet. Von vornherein ist es im Hämopyrrol-Gemisch nicht vorhanden. (Ich übergieße prinzipiell die Pyrrolpikrate stets mit kochendem Lösungsmittel, erhitze höchstens wenige Sekunden, um dann schnell zu filtrieren unter sofortiger Eiskühlung des Filtrats. Auf die Notwendigkeit dieser Vorsichtsmaßregel wurde wiederholt hingewiesen.) Das von Piloty, Stock und Dormann (l. c.) entdeckte Hämopyrrol g ist im wesentlichen Phyllopyrrol, verunreinigt durch die Bisverbindung.

¹⁾ A. 392, 236. — Piloty und Wilke, B. 46, 1597 [1913]. — Piloty Stock und Dormann, A. 406, 348. (Hier sind ausführlich die Konstitutionsmöglichkeiten des Hämopyrrols e erörtert, nur das Krypto-, Häm- und Phyllopyrrol sind nicht in den Kreis der Betrachtungen gezogen.)

Hämopyrrol f ist nach der Beschreibung von Piloty und Stock zweifellos auch eine derartige Bisverbindung.

Ebenso wird dadurch erklärt, daß man nach der Behandlung des Hämopyrrol-Öls mit Pikrinsäure beim langen Erhitzen mit Essigäther nach Piloty zum Schluß nach Entfernung der Pikrinsäure hochsiedende Fraktionen erhält, die dann partiell bei der Destillation in ihre Bausteine zerfallen.

Experimentelles.

Zur Gewinnung der Bisverbindung des Kryptopyrrols kann man entweder trockne Salzsäure in die ätherische Lösung des Kryptopyrrols einleiten, wobei sich das salzsaure Salz der Bisverbindung abscheidet, oder aber bequemer das Kryptopyrrol-Pikrat in essig-ätherischer Lösung am Rückflußkühler kochen.

4 g Kryptopyrrol-Pikrat wurden mit 40 ccm Essigäther 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Ebenso gut kann man die Lösung 15 Stunden lang bei 48° stehen lassen. Beim Stehen in Eis scheiden sich nach ca. 2 Stunden 2 g unveränderten Kryptopyrrol-Pikrats aus. Schmp. 139—140° (korr. 138—139°).

0.1358 g Sbst.: 0.2393 g CO₂, 0.0599 g H₂O.

Ber. C 47.72, H 4.55.

Gef. » 48.06, » 4.93.

Eine geringe »Anreicherung« im Kohlenstoff hatte also schon stattgefunden. Aus der Mutterlauge wurde durch Versetzen mit Petroläther und Reiben eine zweite orangerote Krystallisation erzeugt, die nach 4—5-stündigem Stehen sich nicht mehr vermehrt. Nach dem Abgießen der Mutterlauge wurde sie in Chloroform gelöst. Hierbei bleibt eine geringe Menge eines gelben Pikrates zurück, das die Ehrlichsche Aldehydreaktion nicht erfüllt und erst über 290° schmilzt. Da die Ausbeute nur 0.02 g betrug, konnte der Körper nicht näher untersucht werden.

Die eben erwähnte Chloroformlösung wurde mit absolutem Äther versetzt, wonach sofort die Krystallisation beginnt, die bald beendet ist. Man erhält so nach dem Absaugen und Trocknen 0.5 g schön krystallisierte Substanz; die Ehrlichsche Aldehydreaktion ist negativ, Schmelzpunkt scharf bei 155° (korr. 154.5°). Das Präparat zur Analyse I war durch Kochen mit Essigäther gewonnen, II durch 15-stündiges Stehenlassen bei 48°.

0.1486 g Sbst.: 0.3026 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.1331 g Sbst.: 18 ccm N (18°, 716 mm Hg). — 0.1472 g Sbst.: 0.2997 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 20.60 ccm N (18°, 716 mm Hg).

C₂₂H₂₉N₅O₇. Ber. C 55.55, H 6.11, N 14.74.

Gef. » 55.44, 55.54, » 6.34, 6.36, » 14.74, 14.59.

Durch Zerlegen mit Natronlauge in der üblichen Weise erhält man die freie Bisverbindung als Öl; zur Krystallisation war sie nicht zu bringen. Beim Erhitzen im Vakuum bis auf 170° tritt keine Entpolymerisation ein, wenigstens gehen bis zu dieser Temperatur nur Spuren einer Substanz über, die die Aldehydreaktion gibt. Über 200° dagegen erfolgt dann die Entpolymerisation in ergiebiger Weise und man erhält aus dem übergehenden Öl durch Zusatz von ätherischer Pikrinsäure das hellgelbe Kryptopyrrol-Pikrat vom Schmp. 139° (korr.). Mischschmelzpunkt mit Kryptopyrrol-Pikrat ergibt keine Depression.

Viel leichter erfolgt die Polymerisation beim Phyllopyrrol. Kocht man Phyllopyrrol-Pikrat mit Essigäther nur eine halbe Stunde am Rückflußkühler, so krystallisiert beim Erkalten bereits ein Produkt aus, das nach der Analyse ungefähr die Zusammensetzung von Pilotys Hämopyrrol g besitzt. Schmp. $104-105^{\circ}$ (korr. $103-104^{\circ}$).

0.1520 g Sbst.: 0.2875 g CO_2 , 0.0780 g H_2O . — 0.1478 g Sbst.: 20.2 ccm N (16° , 700 mm Hg).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$ (Hämopyrrol g). Ber. C 50.53, H 5.26, N 14.73.

Gef. » 51.59, » 5.74, » 14.70.

Wie man sieht, ist die Kohlenstoffanreicherung schon über Hämopyrrol g hinausgegangen, sie dürfte dem noch nicht beschriebenen Hämopyrrol h bzw. i entsprechen.

Eine vollkommene Polymerisation erhält man nach folgender Vorschrift: 6.1 g reines Phyllopyrrol werden mit 11 g Pikrinsäure und 170 ccm Essigäther 2 Stunden lang gekocht. Beim Abkühlen in Eis erhält man keine Krystallisation. Man setzt daher Petroläther bis zur beginnenden Trübung zu und erhält dann eine derbe Krystallisation, die jedoch in Schmieren eingebettet ist. Die Entfernung der letzteren ist verlustreich und gelingt durch Anreiben mit Essigester oder Alkohol. Zum Umkrystallisieren verwendet man entweder Alkohol oder Chloroform und Petroläther. Ausbeute an reinem krystallisiertem Material 5.3 g. Schmp. 148° (korr. 147.5°). Zur Analyse I war aus Alkohol umkrystallisiert, zur Analyse II aus Chloroform-Petroläther.

0.1408 g Sbst.: 0.2964 g CO_2 , 0.0812 g H_2O . — 0.1453 g Sbst.: 18.7 ccm N (17° , 700 mm Hg). — 0.1673 g Sbst.: 0.3523 g CO_2 , 0.1013 g H_2O . — 0.1476 g Sbst.: 19 ccm N (17° , 700 mm Hg).

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_7$. Ber. C 57.22, H 6.61, N 13.92.

Gef. » 57.42, 57.43, » 6.45, 6.78, » 13.77, 13.78.

Durch Zerlegung des Pikrats mit Natronlauge in üblicher Weise erhält man die freie Bisverbindung, die nicht krystallisiert. Mit Dampf ist sie nicht oder nur äußerst schwer flüchtig. Teilweise wird sie hierbei entpolymerisiert, denn aus dem Dampfdestillat erhält man eine

geringe Menge Phyllopyrrol, erkennbar an der charakteristischen Krystallform und dem Schmelzpunkt des Pikrats (104—105°). Der Rückstand im Kolben gibt mit ätherischer Pikrinsäure wieder das Pikrat der Bisverbindung. Schmp. 148°.

Besser gelingt die Entpolymerisation mittels Destillation im Vakuum, wobei man auf ca. 150° erhitzen muß. Nahezu 50% wurden an reinem Phyllopyrrol gewonnen, das bei 65—66° schmolz. Zur weiteren Identifizierung wurde es in das Pikrat übergeführt. Um zu zeigen, daß nicht etwa bei gewöhnlicher Temperatur Polymerisation erfolgt, wurden für 2 Moleküle Phyllopyrrol nur 1 Molekül Pikrinsäure, beide gelöst in Chloroform, zugegeben.

Durch Zusatz von Petroläther wurde eine hellgelbe Krystallisation erzeugt, die in Übereinstimmung mit Phyllopyrrol-Pikrat bei 105° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit der bei 148° schmelzenden Bisverbindung liegt bemerkenswerterweise auch bei 105°, so daß auch bei starker Kohlenstoffanreicherung der Schmelzpunkt des Phyllopyrrol-Pikrates gefunden wird. Auch die Analyse bestätigte, daß Phyllopyrrol-Pikrat vorlag.

0.1439 g Subst.: 0.2691 g CO₂, 0.0693 g H₂O.

Ber. C 49.18, H 4.92.

Gef. » 49.64, » 5.38.

In der oben zitierten Arbeit geben Piloty, Stock und Dormann¹⁾ an, daß sie nach den Angaben von Fischer und Bartholomäus²⁾ aus Phonopyrrol-carbonsäure Trimethylpyrrol-propionsäure (Phyllopyrrol-carbonsäure) nicht haben erhalten können. Ich habe mich neuerdings überzeugt, daß die Methylierung nach unseren Angaben überaus leicht gelingt; besser ist die Ausbeute bei Anwendung von Kalium-methylat, worauf wiederholt aufmerksam gemacht wurde, aber es ist mir auch bei Anwendung von Natriummethylat unverständlich, wie die Operation mißlingen kann. Die verwandte Phonopyrrol-carbonsäure schmolz bei 130—131°, die Elementaranalyse bestätigte die Reinheit (gef. C 64.16, H 7.98). Eine Verunreinigung durch Phyllopyrrol-carbonsäure ist bei unserer Methode der Darstellung der Phonopyrrol-carbonsäure von vornherein gänzlich ausgeschlossen, indem der Ester der Phyllopyrrol-carbonsäure nicht krystallisiert und daher stets in der Mutterlauge des Phonopyrrol-carbonsäureesters bleibt.

1 g Phonopyrrol-carbonsäure wurde mit 1.5 g Natrium, gelöst in 15 ccm Methylalkohol I (Kahlbaum) 3 Stunden auf 225° erhitzt. (Längeres Erhitzen erhöht die Ausbeute.) Die Verarbeitung erfolgte

¹⁾ A. 406, 347.

²⁾ H. 83, 67.

wie früher beschrieben. Erhalten wurden 0.7 g krystallisiertes Pikrat. Aldehydreaktion negativ, Schmp. 127—128°. Nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant und die Analyse bestätigte, daß das Pikrat der Phyllopyrrol-carbonsäure vorlag (gef. C 47.09, H 4.76).

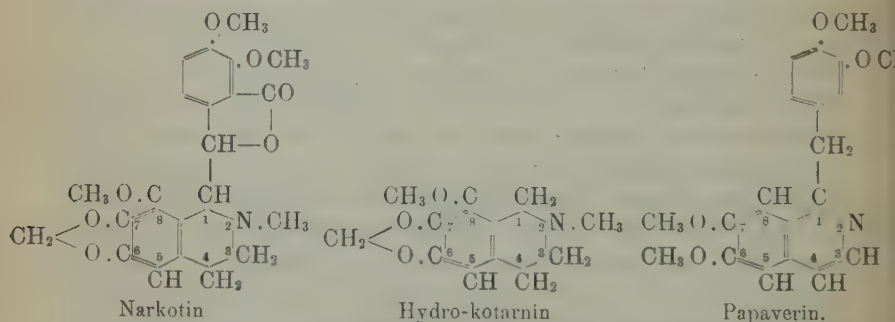
In der gleichen Weise läßt sich die von Fischer und Röse¹⁾ zuerst aus Hämin isolierte Isophonopyrrol-carbonsäure [Schmp. 142° (korr. 141°)] in Phyllopyrrol-carbonsäure überführen.

49. Martin Freund und Karl Fleischer: Synthese hochmolekularer Derivate des Papaverins.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt a. M., Institut des Physikal. Vereins.]

(Eingegangen am 22. Februar 1915.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt²⁾, daß das Narkotin ebenso wie das Hydro-kotarnin³⁾ in Stellung 5 des Isochinolin-Restes ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthält, welches es befähigt, sowohl mit Opiansäure wie mit Formaldehyd eine Kondensation einzugehen.



Ein Blick auf die Formel des Papaverins lehrt, daß auch dieses Alkaloid in Stellung 5 des Isochinolin-Komplexes ein freies Wasserstoffatom besitzt.

Da im Narkotin wie auch im Hydro-kotarnin der Pyridin-Komplex tetrahydriert ist, im Papaverin dagegen nicht, so war es fraglich, ob dieses Alkaloid zur Kondensation befähigt sein würde. Dahinzielende Versuche haben ergeben, daß dies tatsächlich der Fall ist, und es ist

¹⁾ B. 47, 792 [1914].

²⁾ B. 45, 1171 [1912].

³⁾ B. 45, 1183 [1912].

uns gelungen, Papaverin sowohl mit Opiansäure wie auch mit Formaldehyd in Reaktion zu setzen.

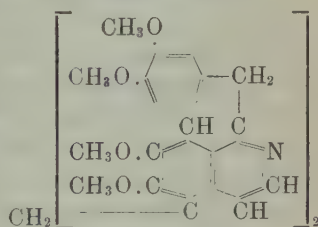
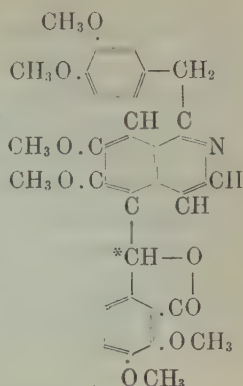
Die durch Kondensation molekularer Mengen von Papaverin und Opiansäure unter Austritt eines Moleküls Wasser sich bildende Base $C_{30}H_{29}NO_8$ schmilzt bei $168-170^\circ$. Der Verbindung kommt wahrscheinlich die nebenstehende dem Opian(lact)yl-narkotin¹⁾ analoge Formel zu und wir schlagen vor, die Base als Opian(lact)yl-papaverin zu benennen, wobei durch diese Bezeichnung ausgedrückt werden soll, daß die Opiansäure bei der Kondensation in der Lactonform reagiert hat. Die neue Base enthält nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und in Übereinstimmung damit ist bei der Kondensation nur eine Racemform isoliert worden.

Formaldehyd führte bei der Kondensation eine Verknüpfung von zwei Molekülen Papaverin unter Austritt von Wasser herbei, wobei sich eine dem Methylen-di-narkotin entsprechende hochmolekulare Base $C_{41}H_{42}N_2O_8$ vom Schmp. $204-206^\circ$ bildete, die wir analog als Methylen-di-papaverin bezeichnen wollen.

Königs²⁾ hat unter dem Namen Methylen-papaverin eine bei 155–156° schmelzende Verbindung beschrieben, die durch Erhitzen von Papaverin und Formaldehydlösung ohne Zusatz eines Kondensationsmittels entstanden war und in ihrer Zusammensetzung um ein Kohlenstoffatom reicher ist als das Papaverin. Die Konstitution dieser Verbindung ist von ihrem Entdecker nicht aufgeklärt worden. Sicher erscheint jedoch, daß das von uns erhaltene Kondensationsprodukt mit jener Base nicht identisch ist und einen ganz anderen Formeltypus repräsentiert.

Kondensation von Papaverin mit Opiansäure.
(Opian(lact)yl-papaverin.)

Eine innige Mischung von 33.9 g Papaverin (0.1 Mol.) und 21.0 g Opiansäure (0.1 Mol.) wurden mit 120 ccm Schwefelsäure [bereitet im Verhältnis von 90 g Schwefelsäure (96-proz.) : 10 g Wasser] übergossen



¹⁾ B. 45, 1173 [1912].

2) B. 32, 3612 [1899].

und drei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit war völlige Lösung eingetreten. Es wurde nunmehr in kaltes Wasser eingegossen und die durch die teilweise Abscheidung des Sulfats des Kondensationsproduktes trübe Flüssigkeit sofort mit verdünntem Ammoniak übersättigt. Die zunächst ölige, aber bald erhärtende Ausfällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und hierauf mit etwas absolutem Alkohol auf dem Wasserbade mäßig erwärmt, wobei das Opian(lact)yl-papaverin in den krystallinischen Zustand übergeht (46 g). Aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform krystallisiert die Base in weißen, mikroskopischen, zu Drusen vereinigten Nadelchen, die bei 168—170° schmelzen.

0.1356 g Sbst.¹⁾: 0.3340 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1532 g Sbst.²⁾: 0.3786 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₃₀H₂₉NO₈. Ber. C 67.76, H 5.52.
Gef. » 67.17, 67.39, » 5.17, 5.54.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung farblos. Auf Zusatz einer Spur verdünnter Schwefelsäure tritt eine helle Violettfärbung ein.

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Erkalten einer Lösung der Base in Salzsäure in weißen, dicht verfilzten Nadelchen ab, die zunächst auf Ton abgepreßt und dann auf dem Wasserbade vgetrocknet wurden. Das bei 125° zur Gewichtskonstanz getrocknete Analysenmaterial zersetzte sich bei 167° unter Aufblähen. Die Analysen weisen auf einen Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser hin.

0.1392 g Sbst.: 0.3114 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₃₀H₂₉NO₈, HCl + H₂O. Ber. C 61.45, H 5.51.
Gef. » 61.02, 61.51, » 5.83, 5.72.

Kondensation von Papaverin mit Formaldehyd. (Methylen-di-papaverin.)

Eine Mischung von 33.9 g Papaverin (0.1 Mol.) und 25 ccm wäßriger Formaldehydlösung (35-proz.) wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit 80 ccm Schwefelsäure [bereitet im Verhältnis von 80 g Schwefelsäure (96-proz.): 20 g Wasser] übergossen. Nach viertägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich eine reichliche Menge des weißen, krystallinischen Sulfats des Kondensationsproduktes abgeschieden, das nach dem Verdünnen mit Eiswasser abgesaugt wurde. Aus dem Filtrat wurden beim Übersättigen mit Ammoniak 8.5 g eines

¹⁾ Bei 138° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

²⁾ Bei 150° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

braunen Materials gefällt, das nur geringe Krystallisationsfähigkeit besaß und nicht weiter untersucht wurde.

Das abgesaugte Sulfat wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert, abgesaugt, wieder in heißem Wasser gelöst und in der Hitze mit Ammoniak (10 %) gefällt. Dabei scheidet sich die Base in klumpiger, amorpher Form ab; sie wurde abgesaugt und verwandelte sich beim Anwärmen mit absolutem Alkohol in ein weißes, krystallinisches Pulver, das abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Wasser und schließlich wieder mit Alkohol gewaschen und dann auf Ton abgepreßt wurde (20.0 g). Das so erhaltene Methylen-di-papaverin schmolz bei 204—206° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde die Substanz 30 Minuten bei 120° getrocknet.

0.1416 g Sbst.: 0.3714 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1422 g Sbst.: 0.3716 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

C₄₁H₄₂N₂O₈. Ber. C 71.25, H 6.14.
Gef. » 71.55, 71.27, » 5.93, 5.93.

Die Base ist in Alkohol auch in der Hitze schwer löslich und läßt sich aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform in undeutlich ausgebildeten Krystallen erhalten, ohne daß sich der Schmelzpunkt erhöht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich farblos. Auf Zusatz einer Spur verdünnter Salpetersäure tritt intensive Blaufärbung ein.

Das Methylen-di-papaverin-chlorhydrat wird beim Erwärmen der Base mit Alkohol und Salzsäure erhalten. Das weiße, filzig sich abscheidende Salz wurde zur Analyse 70 Minuten bei 128° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analysen weisen darauf hin, daß die Substanz zwei Moleküle Krystallwasser enthält.

0.1366 g Sbst.: 0.3096 g CO₂, 0.0742 g H₂O. — 0.1308 g Sbst.: 0.2954 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₄₁H₄₂N₂O₈, 2HCl + 2H₂O. Ber. C 61.56, H 6.05.
Gef. » 61.83, 61.60, » 6.08, 5.99.

50. C. Harries: Über das Verhalten von Phenolen mit ungesättigter Seitenkette gegen Ozon. Nachtrag.

(Eingegangen am 24. Februar 1915.)

Die Auslassungen des Hrn. O. N. Witt im vorletzten Heft der Berichte¹⁾ nötigen mich, zugunsten des Hrn. Prof. Haller folgende Bemerkungen zu machen:

Aus der von mir neulich gebrachten Erzählung des Hrn. Prof. Haller²⁾ geht nach meiner Meinung durchaus nicht hervor, daß derselbe bereits im Jahre 1900 über die Sachlage unterrichtet war. Ich war erst Ende November 1901 in Paris, also mindestens 1 Jahr später als Hr. Witt. Ich hatte seinerzeit den Eindruck, daß Hr. Haller erst kürzlich von der Angelegenheit erfahren hatte und noch frisch unter dem Eindruck des Gehörten stand, als er mir davon erzählte; ich sehe auch nicht ein, warum Hr. Haller nicht genau so mit Hrn. Witt wie mit mir darüber gesprochen haben sollte, wenn er schon damals informiert gewesen wäre.

Was mich übrigens damals in erster Linie unangenehm berührte, war der Umstand, daß aus dem Bericht des Hrn. Haller ganz deutlich der Vorwurf einer gewissen Gruppe der französischen Industrie gegen das Kaiserlich Deutsche Patentamt hervorging, daß es sich nicht objektiv genug gegen französische Patentnehmer verhielte. Die Rolle, welche die Untersuchungen des Hrn. Witt dabei spielten, schien mir weniger betont zu werden.

51. J. Lifschitz: Synthese der Pentazol-Verbindungen. I.

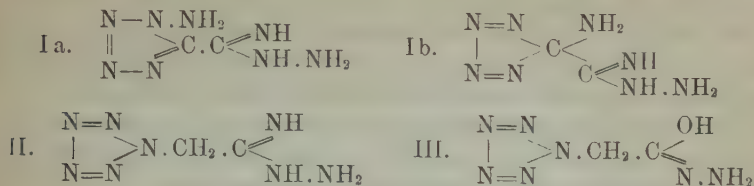
(Eingegangen am 27. Februar 1915.)

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol Tetrazolnitril reichlich 2 Mol Hydrazinhydrat und erwärmt, so tritt bald unter Ammoniakentwicklung heftige Reaktion ein, und nach einiger Zeit erstarrt alles zu einem gelben Krystallbrei. Hierbei entsteht in quantitativer Ausbeute ein gelber, krystalliner, in Alkohol unlöslicher Körper der Zusammensetzung $C_2H_6N_8$. Kocht man diesen Körper mit 30–40-proz. wäßrigem Kali, so entweicht wiederum 1 Mol Ammoniak, und es hinterbleibt das gelbe Kaliumsalz einer Säure $C_2H_5ON_7$, das in starkem Kali ebenfalls praktisch unlöslich ist.

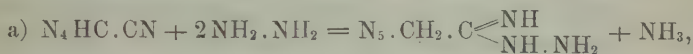
¹⁾ B. 48, 231 [1915].

²⁾ B. 48, 32 [1915].

Will man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen, daß sich bei der ersten Reaktion 1 Mol Hydrazin spontan zerlegt habe, um einen Stoff etwa der Formel Ia oder Ib zu bilden, so bleibt schon



danach kaum eine andere Interpretation der Reaktion übrig, als die durch folgende Gleichung gegebene:



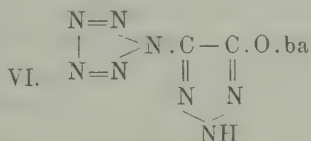
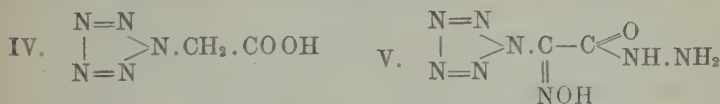
die Reaktion wäre also wie erwartet, völlig analog der von Curtius¹⁾ entdeckten:



und dem Reaktionsprodukt von a) käme die Konstitution II eines Pentazido-essigsäure-hydrazidins, dem Verseifungsprodukte diejenige des entsprechenden Hydrazids III zu.

Die Richtigkeit dieser Interpretation ergibt sich mit vollkommener Sicherheit aus der sogleich darzulegenden weiteren Untersuchung der beiden Stoffe, deren speziellere Beschreibung im experimentellen Teile gegeben wird.

Durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung erhält man zunächst aus III die farblose Lösung des Kaliumsalzes der ent-

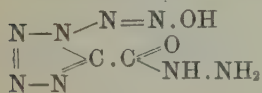


sprechenden Säure IV, deren in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlösliches Silbersalz in reinem Zustand gefaßt und analysiert wurde.

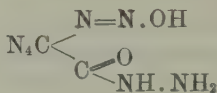
¹⁾ B. 41, 344 [1908]. Diese Reaktion ist vielleicht noch viel allgemeiner anwendbar.

Läßt man ferner auf das Hydrazidin II unter weiterhin noch zu präzisierenden Bedingungen salpetrige Säure einwirken, so gelingt es, einen carmoisinroten, aus Alkohol prächtig krystallisierenden Stoff $C_2H_4O_2N_8$ zu fassen, dem die Formel V eines Oxims zukommt. Diese Formel würde auch die sterischen Verhältnisse richtig wiedergeben, da sich das Oxim leicht zu dem entsprechenden Triazolol VI anhydriert. So erhält man schon mit wäßrigem Chlorbarium in der Siedehitze das orangefarbene, krystallisierte Bariumsalz des letzteren; und unter geeigneten, noch näher zu studierenden Bedingungen erhält man überhaupt bei Einwirkung von salpetriger Säure nur das Triazolol als orangefarbenes, deutlich krystallines Pulver.

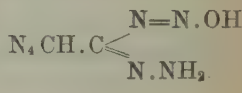
Wollte man dem gelben Ausgangskörper dagegen die Formeln Ia oder Ib erteilen, so wäre die Existenz des orangefarbenen Anhydrierungsproduktes, insbesondere aber eines stabilen, anhydrischen Bariumsalzes, das aus saurer, heißer Lösung fällt und durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gereinigt wird, nicht zu erklären. Denn den Einwirkungsprodukten von salpetriger Säure auf Ia oder Ib könnten nur etwa die Formeln VII bezw. VIII oder IX von Di-



VII.

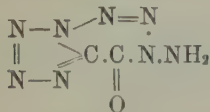


VIII.

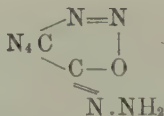


IX.

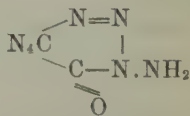
azotetrazolen zukommen. Die Anhydro-Produkte VIIa, VIIIa, VIIIb derartiger Stoffe wären aber sicher nicht zur Bildung des oben ge-



VIIa.



VIIIa.



VIIIb.

schilderten Bariumsalzes fähig. Die nach IX mögliche Bildung von Bistetrazol wird durch die Analyse ausgeschlossen.

Aber auch die Farbe und Beständigkeit des roten, als Oxim formulierten Stoffes spricht gegen die Annahme der Diazoformeln. Zunächst sind überhaupt disubstituierte Tetrazole der Formel VIII bisher noch nie gefaßt worden. Die von Thiele dargestellte Diazotetrazotsäure ist einerseits farblos, andererseits, nach diesem Forscher, selbst in Lösung bis zur Explosivität zersetzlich, während unsere carmoisinrote Substanz aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird, in Lösung völlig beständig ist und durch Säuren, aber auch durch Alkalien, nur immerhin allmählich angegriffen wird. Übergießt man z. B. das orangefarbene Bariumsalz zur Analyse mit halbverdünnter

Schwefelsäure, so wird zunächst das carmoisinrote Oxim regeneriert und erst allmählich, wie weiter unten angegeben, zersetzt. Die saure wie die alkalische Lösung unseres Stoffes sind zudem gleich rot gefärbt und unbeständiger als die des freien, nach VII—IX als Diazohydrat, Diazoniumhydrat oder Nitrosamin formulierbaren Körpers, was ebenfalls mit aller Erfahrung in Widerspruch stehen würde. Nur die Oximformel V endlich vermag alle die weiteren bisher studierten chemischen Umsetzungen des roten Stoffes zu erklären.

Erwärmt man nämlich dessen carmoisinrote, alkoholische Salzsäurelösung zu gelindem Sieden, so geht die Farbe allmählich in orange und schließlich in gelb über. Gleichzeitig scheidet sich schon in der Wärme ein prächtig goldgelber Körper in Krystallblättchen ab¹⁾. Durch Umkrystallisieren oder kurzes Auskochen mit alkoholischer Salzsäure wird derselbe rein erhalten und hat dann die Zusammensetzung $C_2H_2O_3N_5$ entsprechend der Formel X, die mit den folgenden Eigenschaften des Stoffes in Einklang steht:



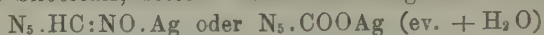
1. Ammoniakalische Silberlösung wird erst nach längerem Kochen, aber dann stark reduziert, offenbar entsteht die α -Ketonsäure XI. und Hydroxylamin.

2. Kocht man mit ca. 10 % Kali, so entsteht zunächst eine grüngelbe, mitunter etwas milchfarbige Lösung, säuert man diese nach dem Filtrieren mit reiner Salpetersäure gut an, so verschwindet die Farbe bis auf einen licht rosenroten, wohl von Verunreinigungen herrührenden Schimmer. Aus der salpetersauren Lösung fällt überschüssiges Silbernitrat ein weißes, flockiges Silbersalz der Zusammensetzung $AgN_5 \cdot AgO_2C \cdot COOH$. Das sorgfältig gewaschene und extrahierte Salz wurde auf Silber, Stickstoff und Kohlenstoff analysiert. Hiernach hat offenbar das Kali die Oximidofettsäure in das Kaliumsalz der entsprechenden α -Ketonsäure (Oxalsäurepentazid) XI. umgewandelt, das durch Säure in Oxalsäure und Pentazol zerlegt wird. Beide Teile werden in dem Doppelsalze, das somit schon ein erstes Salz des freien Pentazols enthält, festgehalten und so direkt nachweisbar. Um das freie Pentazolsilber zu erhalten, wird es nur nötig sein, die Oxalsäure — etwa durch Permanganat — vor der Fällung mit Silbernitrat zu oxydieren.

3. Versetzt man die warme, wäßrige Suspension der fast wasserunlöslichen, gelben Säure mit warmer, wäßriger Silbernitratlösung und Salpetersäure, so fällt im ersten Augenblick ein gelber, flockiger

¹⁾ Die Ausbeute bleibt indes weit hinter der theoretischen zurück.

Niederschlag, der offenbar größtenteils aus dem Salze der gelben Säure besteht. Dieses Salz konnte indes nicht in reinem Zustand gefaßt werden, schon beim Stehen unter der Fällungsflüssigkeit, rascher beim Aufkochen verwandelt es sich in ein weinrotes, kristallisiertes Silbersalz, dessen Zusammensetzung den Formeln:



entspricht. Obwohl eine direkte Entscheidung auf analytischem Wege zwischen diesen Formeln vorerst nicht zu geben ist, verdient die erstere doch zweifelsohne den Vorzug. Schon die so ungemein tiefe und intensive Farbe spricht gegen die Formel eines pentazolcarbon-sauren Salzes. Ferner liefert es beim Kochen mit Kali eine völlig farblose Lösung, aus der Salpetersäure und Silbernitrat ein weißes Silbersalz, wahrscheinlich Pentazol-silber, AgN_5 , fällen. Mit der Formel eines Pentazido-formoximsalzes stimmt auch die Tatsache überein, daß unser Salz beim Erhitzen mit furchtbarem Knall explodiert, während das pentazidoessigsäure Silber und sogar das Pentazoldoppelsalz bei einiger Vorsicht glatt nach Dumas verbrannt werden können.

Offenbar gibt die gelbe Oximidosäure mit Silbernitrat zunächst das Salz $\text{N}_5 \cdot \text{C:NOH} \cdot \text{COOAg}$, das durch Salpetersäure in $\text{N}_5 \cdot \text{CH:NOAg}$ und CO_2 zerlegt wird.

In alkoholischer Lösung lieferte die Oximidosäure mit Silbernitrat ebenfalls zuerst das gelbe Salz, dieses geht aber noch rascher in ein schwarzbraunes, nicht besonders gut charakterisiertes, amorphes Salz über, das vorläufig noch nicht näher untersucht wurde.

Zusammenfassend darf nach allem Obigen behauptet werden, daß die so oft und lange vergeblich versuchte Synthese der Pentazole gelungen ist, und zwar ist die hier beschriebene eine Totalsynthese, da Tetrazolnitril aus Cyan und Stickstoffwasserstoffsäure, welche letztere wiederum aus Hydrazin mit salpetriger Säure entsteht, gewonnen wird.

Die Untersuchung dieser neuen Körperklasse wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt, zunächst mit dem Ziele, reines Pentazol und seine wichtigsten Derivate zu fassen¹⁾, deren physikalische und

¹⁾ Mit Rücksicht auf eine kürzlich erschienene, interessante Arbeit von E. Müller, B. 47, 3001 [1914], sei bemerkt, daß auch die Hydrazolcarbon-säuren studiert werden sollen. Ich hatte schon früher die Absicht, diese interessante Körperklasse, die eine noch unbekannte Verknüpfung von Amino-säuren darstellt, näher zu untersuchen, da sie meiner Meinung nach vielleicht bei dem Aufbau wichtiger Naturprodukte, insbesondere auch gewisser Eiweiß-körper, beteiligt sein könnte. Das Arbeitsgebiet von Hrn. E. Müller in der Hydrazin- und Hydrazido-essigsäure-Reihe wird natürlich von mir nicht berührt werden.

chemische Eigenschaften zu studieren und mit den übrigen Azolen zu vergleichen.

Hierzu stehen nach Obigem zwei Wege offen, die beide beschritten werden sollen: entweder kann man die Pentazido-essigsäure in gewöhnlicher Weise über Ester, Amid, Cyanpentazol usw. abbauen, oder man kann, noch besser, vom Isonitrosoderivat zum Oxalsäure-pentazid gelangen und dieses spalten und oxydieren. Hierfür ist aber zunächst erforderlich, die Darstellungsmethode und die Ausbeuten an Isonitroso-pentazidoessigsäure-hydrazid recht weitgehend zu verbessern.

Experimentelles.

1. Cyan-tetrazol¹⁾, $N_4HC.CN$, wurde durch Einleiten von Cyangas in stark gekühlte, wäßrige, konzentrierte Stickstoffwasserstoffsäurelösung, Stehenlassen der gesättigten Lösung in der Kälte und darauffolgendes Einengen zunächst auf dem Wasserbade (nicht über 60°) und schließlich im Vakuum erhalten. Aus Alkohol krystallisiert das Cyan-tetrazol in großen, farblosen, flachen Nadeln, die sich bei 70° röten, bei 90° zu einer braunroten Flüssigkeit schmelzen, leicht in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol löslich und mit Wasserdampf etwas flüchtig sind.

2. Hydrazidin der Pentazido-essigsäure (II.). 1 Mol des Tetrazolnitrils wird in etwa der zehnfachen Menge kaltem Alkohol gelöst und mit reichlich 2 Mol Hydrazinhydrat (Kahlbaum) versetzt. Man verbindet mit einem Rückflußkühler und erwärmt die etwas milchig getrübe Flüssigkeit vorsichtig bis unter heftigem Aufsieden und Ammoniak-Entwicklung Reaktion eingetreten ist. Nach beendeter Reaktion erwärmt man noch einige Zeit mit kleiner Flamme, wobei schließlich der ganze Kolbeninhalt zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Die scharf abgesaugte, mit Alkohol, eventuell mit kaltem, destilliertem Wasser ausgewaschene Krystallmasse wird an der Luft auf Ton getrocknet. Die Ausbeute ist die theoretische.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas kann glatt ausgeführt werden, nur muß äußerst vorsichtig und langsam angeheizt werden;

die Analysenwerte stimmen auf die Formel $N_5.CH_2.C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH.NH}_2 \end{smallmatrix}$ ²⁾.

0.0778 g Subst.: 54 ccm N (17°, 721 mm), entsprechend 79.29 % N. —
0.0426 g Subst.: 30.2 ccm N (18°, 719 mm), entsprechend 78.68 % N.

$C_2H_5N_5$. Ber. N 78.84.

¹⁾ Vergl. Oliveri-Mandalà, G. 41, II, 430. — C. 1912, I, 820.

²⁾ Im Folgenden werden nur die mit reinsten Präparaten erhaltenen Schlußanalysen gegeben. Wo zwei Bestimmungen mitgeteilt sind, stammen dieselben meistens von unabhängigen Präparaten.

Das Hydrazidin bildet hellgelbe, in allen organischen Medien unlösliche, feine Krystallfäden, die bei 310° noch nicht geschmolzen waren, bei höheren Temperaturen verpuffen.

Pentazido-essigsäure-hydrazid (III.).

3 g des Hydrazidins werden mit etwa 30 ccm 30—40-prozentigem, wäßrigem Kali 6—8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei Ammoniak entweicht und ein hellgelbes, in der Lauge praktisch unlösliches Kaliumsalz hinterbleibt. Das Ende der Verseifung gibt sich durch heftiges Stoßen — infolge Niedersetzens des fein verteilten Salzes — zu erkennen.

Das abgesaugte Salz wird von heißem, destilliertem Wasser mit etwas rotstichiger Farbe leicht aufgenommen, aus der filtrierten Lösung fällt Essigsäure das freie Hydrazid als gelben, feinen Niederschlag. Große Überschüsse von Eisessig oder Mineralsäuren, sowie starke Erwärmung der sauren Lösung sind unbedingt zu vermeiden, da sich sonst das Hydrazidin bald in der sauren Mutterlauge unter Zersetzung löst. Die abgesaugte, lufttrockne Substanz, die zur Analyse gebracht wurde, hält anscheinend hartnäckig noch etwas Feuchtigkeit fest. Trocknen bei 110° scheint etwas zersetzend zu wirken. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz ohne zu schmelzen bei einer bestimmten, recht hohen Temperatur plötzlich, die Verbrennung ist deshalb sehr vorsichtig auszuführen und liefert keine absolut genauen Resultate:

0.1328 g Sbst.: 80 ccm N (19° , 729 mm), entspr. 67.55 % N statt ber. auf $C_2H_5ON_7$ 68.53 %.

Das Hydrazid bildet eine hellgelbe, undeutlich krystallinische, faserige Masse, wenig löslich in organischen Medien und Wasser. Aus wäßrigem Kupfersulfat scheidet sie beim Kochen Kupferoxyd ab. Aus der eben schwach essigsauren, wäßrigen Lösung fällt Chlorbarium ein gelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches Bariumsalz, das am besten aus viel siedendem, destilliertem Wasser umkrystallisiert wird. Nicht umkrystallisiertes oder aus verdünnter Essigsäure krystallisiertes Rohsalz liefert dagegen zu niedrige, aus chlorbariumhaltiger Lösung umkrystallisiertes Salz zu hohe Bariumwerte.

0.1085 g Sbst.: 0.0604 g $BaSO_4$ (entspr. 32.74 %).

$(C_2H_4ON_7)_2Ba$. Ber. Ba 32.62.

Das Salz krystallisiert aus Wasser in braungelben, glänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser und organischen Medien unlöslich sind. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter heftiger Explosion, weshalb keine Verbrennung möglich war.

Silbersalz der Pentazido-essigsäure.

Das bei der Verseifung gewonnene, rohe Kaliumsalz des Hydrazids wird in siedendem Wasser gelöst und unter Umschütteln in der Siedehitze soviel wäßrige Permanganatlösung zugefügt, bis das heftige Schäumen nachläßt und auch nach einige Minuten währendem Kochen keine Entfärbung mehr eintritt. Man kühlt ab, entfernt das überschüssige Permanganat durch Zusatz von etwas Alkohol und engt die filtrierte, klare, alkalische Lösung auf dem Wasserbade ein. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt, wobei ein weißer voluminöser Niederschlag von pentazido-essigsäurem Silber fällt. Man saugt ab und trocknet im Vakuum; das erhaltene weiße, feinpulverige Rohprodukt ist zur Analyse zu reinigen. Hierzu löst man es in siedendem, etwas alkoholhaltigem Pyridin, filtriert und überschichtet die erkaltete Lösung mit Äther, wobei allmählich das mit 1 Mol Alkohol krystallisierende reine Salz ausfällt. Man wäscht mit Äther und entzieht im Exsiccator über Schwefelsäure Spuren anhaftenden Pyridins.

Das reine Salz kann nach Dumas glatt verbrannt werden. Silber wird als Chlorsilber (Zerstörung der Substanz mit Königswasser) oder, weniger gut, als Metall bestimmt.

0.0315 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 730 mm), entspr. 24.24% N. — 0.0625 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 716 mm), entspr. 24.59% N. — 0.0806 g Sbst.: 0.0414 g AgCl, entspr. 38.67% Ag. — 0.1084 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.0560 g AgCl, entspr. 38.89% Ag.

$C_2H_2O_2N_5Ag + C_2H_5.OH$. Ber. N 24.82, Ag 38.30.

Das Salz bildet ein äußerst fein krystallines Pulver, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, kaum löslich in Alkohol, aber löslich in Ammoniak ist.

Isonitroso-pentazido-essigsäure-hydrazid (V).

Kleine Mengen des Pentazido-essigsäure-hydrazidins werden in konzentrierter, wäßriger, viel überschüssiges Natriumnitrit enthaltender Lösung suspendiert und unter Umschütteln konzentrierte Salzsäure zugegeben. Das gelbe Hydrazidin verschwindet rasch, die Lösung färbt sich rotviolett, und der Isonitrosokörper wird in krystalliner Form, aber sehr mäßiger Ausbeute ausgeschieden. Rasches Arbeiten mit kleinen Mengen (ca. $\frac{1}{2}$ g) und Vermeidung starker Erwärmung ist unbedingt erforderlich, der abgesaugte, krystalline Stoff wird auf der Tonplatte vorläufig getrocknet und dann aus siedendem Alkohol in prächtigen, carmoisinroten Kryställchen erhalten. Die Verbrennung gelingt nur bei großer Vorsicht, da der Stoff sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter leichter Detonation zersetzt.

0.0997 g Sbst.: 58.5 ccm N (18°, 721 mm). — 0.0589 g Sbst.: 33.8 ccm N (16°, 734 mm), entspr. 65.30 bzw. 65.46% N.

$C_2H_4O_2N_8$. Ber. N 65.12.

Der Isonitrosokörper bildet sich auch beim Behandeln des Hydrazidins mit Amylnitrit in Alkohol und Salzsäure und bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazid. Doch läßt er sich aus der alkoholischen, salzsauren Lösung nicht gut isolieren, da er in Alkohol leicht löslich und gegen Säuren immerhin unbeständig ist. Arbeitet man andererseits in wäßriger Lösung und wendet nur 2 Mol Nitrit und halbverdünnte Schwefelsäure oder Eisessig an, so erhält man zwar intermediär den Isonitrosokörper, dieser wandelt sich aber rasch in das orangefarbene Triazolon um, das in einem Falle gefaßt werden konnte. Es ist in Alkohol weniger löslich als der Isonitrosokörper, seine Darstellungsmethode wird weiter ausgearbeitet werden.

Isonitroso-pentazido-essigsäure-hydrazid ist in Alkohol und Wasser mit carmoisinroter Farbe und stark saurer Reaktion löslich. Aus der Lösung fällt wäßriges Silbernitrat ein tiefviolett, flockiges Silbersalz, Chlorbarium fällt in der Siedehitze das orangefarbene Salz des entsprechenden Triazolons VI, das aus siedendem, destilliertem Wasser umkrystallisiert wird.

0.0961 g Sbst.: 0.0503 g BaSO₄, entspr. 30.81% Ba. — 0.1000 g Sbst.: 0.0526 g BaSO₄, entspr. 30.96% Ba.

(C₂HON₈)₂Ba. Ber. Ba 31.06.

Das Salz bildet ein leuchtend orangefarbenes Krystallpulver, das beim Erhitzen, namentlich im Rohre, unter heftiger Detonation explodiert. Beim Versuche einer Verbrennung wurde das Verbrennungsrohr, selbst bei Anwendung geringer, mit Sand gemischter Mengen, vollständig zertrümmert. Es ist löslich in siedendem Wasser, mit überschüssigen Säuren wird Isonitrosokörper regeneriert, der sich durch seine carmoisinrote Farbe verrät.

In wäßrigem, verdünntem Alkali löst sich das Isonitroso-hydrazid zunächst mit roter Farbe, die Lösung verdirbt jedoch rasch, wobei die Farbe nach gelbgrün umschlägt. Mineralsaure alkoholische oder wäßrige Lösungen sind ebenfalls, wenn auch weniger, unbeständig, aus ersteren erhält man die goldgelbe

Isonitroso-pentazido-essigsäure.

Hierzu löst man am besten kleine Mengen des violetten Isonitroso-hydrazids in Alkohol, fügt einige Tropfen reiner konzentrierter Salzsäure zu und erhitzt zu gelindem Sieden, bis die Farbe in goldgelb übergegangen ist. Es scheidet sich bald ein goldgelber, krystalliner Stoff aus, dessen Menge sich beim Erkalten vermehrt. Die abgesaugte Krystallmasse wird gewaschen und mit alkoholischer Salzsäure (wie

oben bereit) ausgekocht oder umkrystallisiert. Die Verbrennung muß mit kleinen Mengen höchst vorsichtig ausgeführt werden.

0.0440 g Sbst.: 21.5 ccm N (17°, 704 mm), entspr. 53.28% N. — 0.0274 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 721 mm), entspr. 53.61% N.

$C_2H_2O_3N_6$. Ber. N 53.16.

Die Säure bildet prächtig goldglänzende, gelbe Blättchen, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in heißem. Ammoniakalische Silberlösung wird erst nach einige Minuten währendem Kochen, dann aber stark reduziert. Fügt man zur heißen, wäßrigen Suspension der Säure etwas Salpetersäure und Silbernitratlösung, so fällt zunächst ein gelber, flockiger Niederschlag, der sich beim Aufkochen unter der Lösung in ein weinrotes, krystallisiertes Salz verwandelt. Hat man unreine Säure benutzt, so erhält man ein schwarzgraues Salz. Die Analyse der reinsten Salze ergibt z. B. ¹⁾:

0.0747 g Sbst.: 0.0486 g AgCl, entspr. 48.97% Ag (direkte Behandlung mit Salpeter-Salzsäure). — 0.0794 g Sbst.: 0.0480 g AgCl, entspr. 45.51% Ag. Ber. f. N_3CO_3Ag : 48.65% Ag, $ClON_6Ag$: 48.87% Ag, $+H_2O$: 45.19% Ag.

Das Silbersalz bildet dunkel weinrote, glänzende Kryställchen, die unlöslich in Wasser sind und selbst von konzentriertem, heißem Ammoniak nicht gelöst werden. Beim Erhitzen explodiert es mit lautem Knall. Von heißem, wäßrigem Kali wird es anscheinend nur langsam angegriffen, beim Kochen hinterbleibt Silberoxyd, das Filtrat ist farblos und liefert — nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat versetzt — einen weißen, flockigen Niederschlag, der anscheinend aus Pentazol-Silber besteht.

Fügt man zur alkoholischen Lösung der Isonitroso-pentazido-essigsäure alkoholisches Silbernitrat, so fällt wiederum zuerst ein gelber Niederschlag, der sich aber sofort braun zu färben beginnt und schon während des Abkühlens der Lösung vollkommen in ein dunkelbraunes, fast schwarzes, schlecht charakterisiertes Salz übergeht. Die Resultate der weiteren Untersuchung der erwähnten Salze bleiben einer späteren Mitteilung vorbehalten.

Wäßriges Kali nimmt beim Erwärmen die Isonitroso-pentazido-essigsäure mit dunkelgelber, grünstichiger Farbe auf. Kocht man kurze Zeit auf, filtriert, säuert mit starker, reiner Salpetersäure an, und versetzt mit überschüssigem, wäßrigem Silbernitrat, so scheidet sich ein fast farbloses, wohl nur durch eine geringe Verunreinigung (vielleicht von dem erwähnten weinroten Salze) schwach rosa gefärbtes

¹⁾ Es ist immerhin möglich, daß sich beim Behandeln mit Salpeter-Salzsäure etwas AgN_3 gebildet hätte, so daß die erste Analyse einen fälschlich zu hohen Wert lieferte. ($AgN_3 = 178$, $AgCl = 143.5$.)

Salz in voluminösen, leicht durchs Filter gehenden Flocken aus. Das abgesaugte Salz wurde im Vakuum getrocknet, öfter mit destilliertem Wasser, dann mehrfach mit Alkohol zerrieben, abgesaugt, gewaschen und wieder im Vakuum getrocknet. Es läßt sich glatt verbrennen, wobei im Schiffchen metallisches Silber hinterbleibt. Man erhält u. a. folgende Analysenwerte:

0.0301 g Sbst.: 5.2 ccm N (19°, 718 mm), entspr. 19.08%, N. — 0.0418 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 718 mm), entspr. 19.02% N.

0.0484 g Sbst. hinterließen 0.0302 g Verbrennungsrückstand, aufgenommen in HNO_3 , mit HCl gefällt: 0.0369 g AgCl , 57.39% Ag.

0.0631 g gaben mit Königswasser gelöst, verdünnt usw.: 0.0485 g AgCl , 57.87% Ag.

Mikro C¹⁾: 0.0259 g Sbst.: 0.0070 g CO_2 , 0.0001 g H_2O , entspr. 7.37% C.

$\text{AgN}_5\text{AgH}(\text{CO}_2)_2$. Ber. N 18.67, Ag 57.6, C 6.4, H 0.27.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure und Alkohol, sowie in Ammoniak. Es reißt anscheinend leicht geringe Mengen Silbernitrat beim Ausfällen mit, die schwer völlig zu entfernen sind.

Hrn. cand. chem. Antonio Poma, der mich bei einigen der mitgeteilten Versuche bestens unterstützte und sich an der weiteren Untersuchung beteiligt, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

52. W. Glud: Eine neue und rationelle Indol-Synthese²⁾. (Über das *o*-Aldehydphenyl-glycin. II)³⁾.

(Eingegangen am 4. März 1915.)

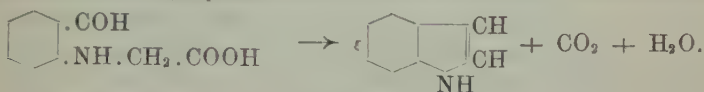
An Indolsynthesen ist kein Mangel, aber wohl kaum eine kommt für eine rationelle Darstellung von Indol in Betracht. Ich habe daher nach einer neuen gesucht, um auch im Laboratorium die Darstellung größerer Mengen dieses kostspieligen Körpers zu ermöglichen. Mein Hauptziel war daher, die Operationen so einfach wie möglich zu gestalten. — Als ersten Schritt dieser Synthese habe ich das *o*-Aldehydphenyl-glycin²⁾ beschrieben, das vom *o*-Nitrobenzaldehyd aus in einfachen Operationen leicht in Form seines Oxims zugänglich ge-

¹⁾ Von Dr. H. Weil, München.

²⁾ Patentanmeldung vom 24. Dezember 1913.

³⁾ Vergl. Synthesis of *o*-Aldehydphenyl-glycin, Soc. 103, 1251 [1913].

macht werden konnte. Indessen stieß die Gewinnung des Aldehyds selber aus seinem Oxim auf Schwierigkeiten und die Ausbeute ließ sich nicht über 35% steigern, so daß hieran die praktische Brauchbarkeit der Synthese zu scheitern schien. Dieser Übelstand ist jetzt behoben, indem in wäßriger, schweflicher Säure ein ganz vortreffliches Mittel gefunden wurde, das Oxim zu zerlegen und den Aldehyd in einfachster Weise und in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit zu gewinnen¹⁾. Damit war der weitere Weg zum Indol freigegeben. Mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erfolgt der Ringschluß zum Indol außerordentlich glatt und man erhält ein ganz reines Präparat in etwa 80% Ausbeute. Bei der Reaktion wird außer einem Molekül Wasser auch noch ein Molekül Kohlensäure gleichzeitig mit abgespalten:



Die Reaktion wird damit der Rössingschen Cumaronsynthese²⁾ ähnlich, leider gibt indes Rössing keine Ausbeute an, so daß ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Die noch weitere Ausgestaltung des Verfahrens wird den Gegenstand weiterer Mitteilungen bilden.

Die Anwendung wäßriger, schweflicher Säure, die sich im vorliegenden Falle so sehr bewährt hat, dürfte auch sonst für die Zerlegung von Oximen mit Vorteil anwendbar sein, da die Operation an Einfachheit und Sauberkeit kaum zu überbieten ist und gegenüber der Verwendung von Bisulfit und ähnlichen Salzen den Vorteil hat, keine unnötigen Salzmengen ins Reaktionsgemisch zu bringen. Am Beispiel des Isonitroso-campfers wird gezeigt, daß die Anwendung offenbar auch nicht auf Aldehyde beschränkt ist.

Zur weiteren Charakterisierung des *o*-Aldehydphenyl-glycins werden noch sein Phenylhydrazon und seine Salze nachgetragen. Das Calciumsalz und das Bariumsalz sind besonders charakteristisch und auffallenderweise ganz intensiv gelb gefärbt. Außerdem wird noch das Acetylderivat des Oxims des *o*-Aldehydphenyl-glycins beschrieben.

Experimentelles.

Zerlegung des Oxims des *o*-Aldehydphenyl-glycinamids mit Natriumbisulfit.

15 g des Oxims des *o*-Aldehydphenyl-glycinamids³⁾ werden mit 375 ccm Wasser und 75 g Natriumbisulfit unter Rückfluß 3 Stunden

¹⁾ Patentanmeldung vom 24. Dezember 1913. ²⁾ B. 17, 3000 [1884].

³⁾ Soc. 103, 1251 [1913].

im Sieden gehalten. Zu der klaren, schwach gelb gefärbten Lösung fügt man dann langsam 300 ccm 5*n*-Schwefelsäure zu und kocht so lange, bis der Geruch nach schwefliger Säure fast verschwunden ist. Beim Abkühlen krystallisiert dann das *o*-Aldehydphenyl-glycin sofort aus und ist für die Darstellung von Indol hinreichend rein. Nach kurzem Trocknen auf dem Wasserbade beträgt die Ausbeute etwa 9 g.

Zerlegung des Oxims des *o*-Aldehydphenyl-glycins mit schwefliger Säure.

3 g des Oxims des *o*-Aldehydphenyl-glycins werden mit 50 ccm kalt gesättigter, wäßriger, schwefliger Säure auf dem Wasserbade bis zur eben erfolgten Lösung erwärmt. Man fügt dann weitere 50 ccm schweflige Säure zu und läßt im Kölbchen, das mit Capillare leicht verschlossen ist, auf dem Wasserbade 3 Stunden rubig stehen. Der Aldehyd scheidet sich dann meist schon in der Hitze in großen, schönen Krystallen aus. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade 2.1 g oder 76% der Theorie. Der Aldehyd ist sofort rein. Schmp. 176°. Durch Ausäthern kann man die Ausbeute noch etwas verbessern. — Aus 12 g rohem Oxim wurden bei Anwendung von 200 ccm SO₂-Lösung und späterer Zufügung von noch 100 ccm in gleicher Weise durch direkte Krystallisation 8 g Aldehyd erhalten und durch Fortkochen der schwefligen Säure noch eine zweite Krystallisation von 1.7 g, so daß sich die Gesamtausbeute auf 9.7 g oder 87% der Theorie stellt.

Die Zerlegung anderer Oxime gestaltet sich ganz analog, z. B.

Campherchinon aus Isonitroso-campher.

Man läßt 1 g Isonitroso-campher mit 40 ccm kalt gesättigter, wäßriger, schwefliger Säure 24 Stunden leicht verschlossen auf dem Wasserbade stehen. Es sammelt sich das Chinon dann im Halse des Kölbchens und kann, sofort rein, gesammelt werden. Der Rest fällt beim Abkühlen der Lösung. Ausbeute 50%.

Indol aus *o*-Aldehydphenyl-glycin.

10 g frisch geschmolzenes Natriumacetat werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 3 g *o*-Aldehydphenyl-glycin zugefügt. Man erwärmt zunächst etwa 1 Minute auf dem Wasserbade, bis der größte Teil in Lösung gegangen ist und hält sodann 10 Minuten lang im Einschliffkölbchen unter Rückfluß im Sieden. Es entweicht viel Kohlensäure und das Acetat klumpt zusammen. Die Masse wird erkalten gelassen, mit Wasser versetzt und dann allmählich 100 ccm 33-proz. Kalilauge zugefügt unter zeitweiliger oberfläch-

licher Kühlung, um zu starke Erwärmung zu vermeiden. Der Geruch des Essigsäureanhydrids ist dann verschwunden und der reine Geruch des Indols, das sich in Tröpfchen an der Oberfläche sammelt, an seine Stelle getreten. Beim Abtreiben mit Wasserdampf geht das Indol mit den ersten Wasserdampfmengen so reichlich über, daß es beim Arbeiten mit größeren Mengen leicht den Kühler verstopft. Man destilliert, bis das Destillat nur noch schwach nach Indol riecht. Beim Stehen in Eis scheidet sich das Indol daraus sofort in Form glänzender Platten ab, die gesammelt und über Stangenkali getrocknet werden. 1.3 g. Die Mutterlauge gibt an Äther noch 0.2—0.3 g Indol ab, die beim Verdunsten des Äthers krystallisiert zurückbleiben. Die Ausbeute beträgt also 1.5 g oder 77 % der Theorie; das Produkt zeigt den Schmp. 53° und bedarf keiner weiteren Reinigung. Es wurde durch eine Analyse kontrolliert.

0.2467 g Sbst.: 0.7379 g CO₂, 0.1366 g H₂O.

C₈H₇N (117.07). Ber. C 82.00, H 6.02.

Gef. » 81.58, » 6.17.

Phenylhydrazon des o-Aldehydphenyl-glycins,



1 g Aldehyd wird in 50 cem heißem Wasser gelöst und eine Lösung von 1 g Phenylhydrazin in 5 cem Eisessig und 5 cem Wasser zugefügt. Es fällt sofort ein fein krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt wird (2 g). Der Körper ist leicht löslich in warmem Alkohol, Essigäther und Amylalkohol, erheblich schwerer in Chloroform und Xylol. Sehr schwer oder unlöslich in Wasser. Zur Reinigung löst man aus 80 cem Methylalkohol um, es krystallisieren dann kleine, vielfach zu Sternchen vereinigte, schillernde Platten, 0.5 g, beim Konzentrieren der Lösung noch weitere 0.5 g. Das Produkt ist fast farblos und schmilzt unter Aufschäumen gegen 217°. Das kurze Zeit auf dem Wasserbade getrocknete Produkt verliert im Vakuum über P₂O₅ bei 100° nicht mehr an Gewicht und diente zur Analyse.

0.1375 g Sbst.: 0.3350 g CO₂, 0.0697 g H₂O. — 0.1353 g Sbst.: 18.1 cem N (33% KOH, 16°, 769 mm).

C₁₅H₁₅O₂N₃ (269.15). Ber. C 66.88, H 5.62, N 15.62.

Gef. » 66.45, » 5.67, » 15.82.

Calciumsalz des o-Aldehydphenyl-glycins.

1 g o-Aldehydphenyl-glycin wird in 6 cem n-Natronlauge gelöst, filtriert und mit 10 cem 10-proz. Calciumchloridlösung versetzt. Es fällt sofort ein intensiv gelber Niederschlag aus, der aus kleinen Krystalldrusen besteht und auf dem Wasserbade getrocknet wird. 1.2 g. Zur Reinigung löst man aus 50 cem siedendem Wasser um. Das lufttrockne Produkt gab folgende Zahlen:

0.1597 g Sbst. verloren im Vakuum bei 100° über P_2O_5 0.0178 g.

0.1718 » » » » » » 100° » » 0.0207 ».

Die Farbe des Salzes bleibt dabei unverändert bestehen, auch nimmt es an der Luft rasch wieder Feuchtigkeit auf. Ein kleiner Teil des Krystallwassers entweicht schon beim Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure.

0.1416 g wasserfreies Produkt gaben 0.0196 g CaO .

$C_{18}H_{16}O_6N_2Ca + 3H_2O$ (450.17). Ber. H_2O 12.00. Gef. H_2O 11.15, 12.05.

$C_{18}H_{16}O_6N_2Ca$. Ber. Ca 10.11. Gef. Ca 9.89.

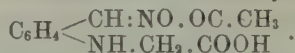
Das Kupfersalz fällt in Form gelblich-brauner Drusen aus, die sich aus viel heißem Wasser umlösen lassen.

Das Kobaltsalz ist gelblich mit einem Stich ins Bräunliche.

Das Quecksilbersalz ist gelblich bis rotgelb, das Ferrosalz heller gelblich, das Ferrisalz mehr bräunlich gefärbt.

Das Silbersalz ist anfangs intensiv gelb, verfärbt sich aber bald. Sehr charakteristisch ist das Bariumsalz, das in intensiv gelben, schönen Krystallen ausfällt. Mit Magnesium entsteht unter gleichen Bedingungen keine Fällung. Sämtliche Versuche sind durch Versetzen der Lösung des Aldehyds in der berechneten Menge $n-NaOH$ mit der betreffenden Metallsalzlösung ausgeführt.

Acetylderivat des Oxims des *o*-Aldehydphenyl-glycins,



3 g Oxim des *o*-Aldehydphenyl-glycins werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, bis eben Lösung erfolgt ist, dann wird sofort mit 30–35 ccm Wasser versetzt und auf freier Flamme erwärmt, bis eben eine homogene Lösung entstanden ist und die Reaktion zwischen dem Essigsäureanhydrid und Wasser einsetzt. Man nimmt vom Feuer, läßt das Sieden zu Ende gehen und kühlt sofort in Eis ab. Die Lösung soll dann klar und homogen bleiben, zur kalten Lösung fügt man dann 100 ccm Wasser, saugt die abgeschiedenen Krystalle ab und trocknet auf dem Wasserbade, 1.9 g. Zur Reinigung löst man in 100–120 ccm heißem Wasser, filtriert, läßt langsam erkalten und saugt die aus der noch lauwarmen Lösung abgeschiedenen schillernden Platten ab und trocknet im Exsiccator über Schwefelsäure. Die Mutterlange gibt beim Stehen in Eis eine zweite Krystallisation.

Das so erhaltene Produkt schmilzt gegen 142°, während die erste Krystallisation gegen 149–150° unter starkem Aufschäumen schmilzt. Der Körper hatte noch einen ganz schwachen Stich ins Gelbliche. Zur Analyse wurde er im Vakuum bei 100° über P_2O_5 getrocknet.

0.1527 g Sbst.: 0.3136 g CO_2 , 0.0702 g H_2O . — 0.1454 g Sbst.: 15.0 ccm N (16°, 769 mm).

$C_{11}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 55.90, H 5.12, N 11.87.

Gef. » 56.01, » 5.14, » 12.20.

Diese und die beiden folgenden Arbeiten wurden im Davy-Faraday Laboratory der Royal Institution (London W. Albemarle Street) ausgeführt und naturgemäß durch den Krieg abgebrochen. Ich möchte dieses jedoch nicht erwähnen, ohne mich an dieser Stelle der Liberalität, mit der mir alle Mittel des Platzes zur Verfügung gestellt wurden, und insbesondere Sir James Dewars dankbar zu erinnern.

z. Z. Bremen.

**53. Wilhelm Glud: Eine Klasse
von neuen Derivaten des *o*-Aldehydo-phenylglycins¹⁾.
(Über das *o*-Aldehydo phenylglycin. III.)²⁾**

(Eingegangen am 4. März 1915.)

Zur besseren Gewinnung des *o*-Aldehydo-phenylglycins¹⁾ war es nötig, ein Mittel zu finden, das die Freimachung des Aldehyds aus seinem Oxim in glatter Weise besorgte. Versuche mit Formaldehyd wurden daher angestellt, da diese Methode in ähnlichen Fällen sich besonders brauchbar gezeigt hatte³⁾. Für den vorliegenden Zweck erwies sich indes das Verfahren wenig geeignet, gab dafür aber ein Produkt, das mir Repräsentant einer neuen und besonderen Klasse von Aldehydverbindungen zu sein scheint. Körper dieser Art ließen sich dann aus dem Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins ebenso glatt wie mit Formaldehyd auch mit andern Aldehyden gewinnen und da sie stets in guter Ausbeute zu erhalten waren und sich durch ganz besondere Schönheit auszeichneten, so war es verlockend, sie näher zu untersuchen.

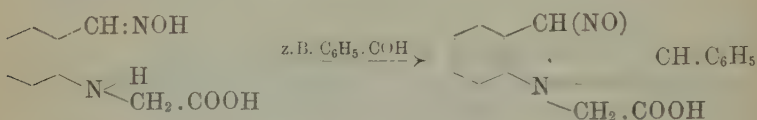
Erwärmt man das in Wasser so gut wie unlösliche Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids ganz kurze Zeit mit wäßriger Formaldehydlösung auf dem Wasserbad, so löst es sich leicht auf und aus der abgekühlten Lösung fällt nunmehr in fast quantitativer Ausbeute ein intensiv gelb gefärbter Körper. Die Analyse ergibt, daß 1 Mol. Amid und 1 Mol. Formaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser zusammengetreten sind, so daß also die empirische Formel gerade um 1 Kohlenstoffatom vermehrt ist. — Die Hydrolyse mit Säuren

¹⁾ Patentanmeldung vom 24. Dezember 1913.

²⁾ vergl. Soc. 103, 1251 [1913] und vorstehende Abhandlung.

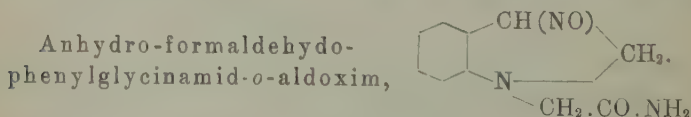
³⁾ vergl. z. B. W. H. Perkin, Soc. 101, 232 [1912] und Braun, B. 46, 3041 [1913].

liefert *o*-Aldehydo-phenylglycin zurück und zeigt, daß eine neue Kohlenstoffbindung nicht entstanden ist. Daß die Amidgruppe nicht an der Reaktion beteiligt ist, folgt daraus, daß sie sich glatt gegen Hydroxyl austauschen läßt. Auch geht das Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins selber in gleicher Weise wie das Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids die Kondensation mit Aldehyden ein, dabei bleibt der Säurecharakter der Verbindungen unverändert erhalten. Demgegenüber glaube ich, daß folgende Formulierung am besten den Tatsachen gerecht wird, möchte sie aber dennoch mit einem gewissen Vorbehalt geben:



Eine direkte Anlagerung von Aldehyden an Oxime ist in einzelnen Fällen bekannt (vergl. z. B. Frankforter und Glasoe, *Am.* **21**, 476, *Beilstein-Erg.-Bd.* III, 366), doch tritt in diesem Falle einfache Addition ohne Wasserabspaltung ein. Ein direktes Analogon für den vorliegenden Fall, wo beide Prozesse gleichzeitig eintreten, habe ich indes bislang in der Literatur nicht feststellen können, auch scheint die Möglichkeit zur Bildung derartiger Körper der Formel noch beschränkt zu sein. — Die weitere Untersuchung wird die hinsichtlich der Formel noch bestehende Unsicherheit beseitigen.

Die im Folgenden beschriebenen Kondensationsprodukte des Oxims, des *o*-Aldehydo-phenylglycins oder seines Amids mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd, Propionaldehyd, Glyoxal, Benzaldehyd, Furfural und Zimtaldehyd sprechen für die allgemeine Anwendbarkeit der Reaktion bei Aldehyden. Auffallend an den Kondensationsprodukten, die auch praktisch nicht uninteressant erscheinen und in mancher Hinsicht an die von Einhorn u. a.¹⁾ beschriebenen Methylverbindungen erinnern, ist vor allem die ganz intensiv gelbe Farbe, die von der Natur des eingeführten Aldehyds vollständig unabhängig zu sein scheint.



2 g Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids²⁾ werden mit 20 ccm 40-volumprozentiger wäßriger Formaldehydlösung (Kahlbaum) auf

¹⁾ vergl. Meyer-Jacobson, *Jahrb. d. org. Chem.*, Bd. I, Tl. I, S. 759 [1907].

²⁾ *Soc.* **103**, 1251 [1913].

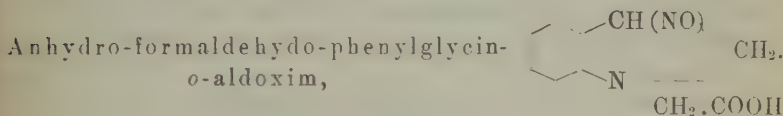
dem Wasserbad erwärmt, bis eben Lösung erfolgt ist und dann sofort in Eis gesteckt. Es scheidet sich das Kondensationsprodukt dann in schönen Krystallen aus. Man saugt ab, rührt zur Entfernung von Formaldehyd mit Wasser an und trocknet auf dem Wasserbad. Ausbeute 1.8 g, häufig mehr, aber ganz erheblich weniger, falls das verwandte Amid nicht ganz rein war¹⁾. Zur Analyse löst man aus viel Alkohol um und erhält den Körper dann in schillernden, rein gelb gefärbten Platten oder Tafeln, die unter Aufschäumen ziemlich scharf bei 233—234° schmelzen; sie wurden im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1570 g Sbst.: 0.3346 g CO₂, 0.0797 g H₂O. — 0.1736 g Sbst.: 0.3705 g CO₂, 0.0859 g H₂O — 0.1336 g Sbst.: 23.6 ccm N (18°, 769 mm).

C₁₀H₁₁O₂N₂ (205.12). Ber. C 58.51, H 5.41, N 20.49.

Gef. » 58.12, 58.21, » 5.68, 5.54, » 20.71.

Der Körper löst sich in viel heißem Wasser, Methylalkohol oder Amylalkohol, wird dagegen so gut wie gar nicht von Aceton, Xylol, Chloroform oder Amylacetat aufgenommen.



2 g des vorstehend beschriebenen Amids werden mit 30 ccm *n*-Natronlauge gekocht, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist und dann mit 30 ccm *n*-Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedenen, stark gelben Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. 1.6 g. Zur Reinigung löst man 1.3 g in 100 ccm absolutem Alkohol und erhält dann 0.9 g kleine, glänzende, rechteckige oder quadratische Platten oder Tafeln von intensiv gelber Farbe, die gegen 210° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1795 g Sbst.: 0.3817 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 20 ccm N (18°, 769 mm).

C₁₀H₁₀O₃N₂ (206.10). Ber. C 58.22, H 4.89, N 13.59.

Gef. » 58.0, » 4.96, » 13.48.

¹⁾ Anm. Da das Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids infolge seiner außerordentlich geringen Löslichkeit kaum zu reinigen ist, empfiehlt es sich, zu seiner Darstellung für diesen Zweck nur *o*-Amino-benzaldoxim, das aus Chloroform, und Chloracetamid, das aus Alkohol umgelöst ist, zu verwenden. Man erhält so auf dem loc. cit. beschriebenen Wege sofort ein reines Produkt.

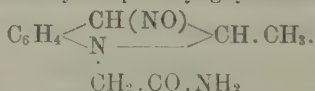
Der Körper löst sich leicht in kalter Natriumbicarbonat-Lösung und ziemlich leicht in viel heißem Wasser. Von Äther, Essigäther, Xylol, Chloroform oder Amylacetat wird er dagegen auch in der Hitze so gut wie gar nicht aufgenommen.

Hydrolyse zu *o*-Aldehydo-phenylglycin.

1 g des Formaldehyd-Kondensationsproduktes wird mit 20 ccm kaltgesättigter, wäßriger, schwelliger Säure auf dem Wasserbade erwärmt. Ist alles gelöst, so setzt man noch 20 ccm Säurelösung zu und läßt leicht verschlossen drei Stunden lang auf dem Wasserbade stehen. Es beginnt dann bereits die Abscheidung von Krystallen, die durch Abkühlung vervollständigt wird. 0.5 g (beim Stehen über Nacht noch 0.1 g).

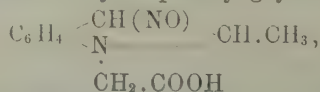
Das auf dem Wasserbad getrocknete Produkt wird dann mit 50 ccm siedendem Xylol ausgekocht und von etwas rotgefärbter ungelöster Substanz heiß filtriert. Aus der Xylol-Lösung fallen dann 0.3—0.4 g ganz schwach gefärbte Krystalle, die bei 176—177° schmelzen und mit *o*-Aldehydo-phenylglycin identisch sind. In gleicher Weise kann man den Aldehyd auch aus dem oben beschriebenen Anhydro-formaldehydo-phenylglycinamid-*o*-aldoxim erhalten.

Anhydro-acetaldehydo-phenylglycinamid-*o*-aldoxim,



Man kann diesen Körper, allerdings in schlechterer Ausbeute, in gleicher Weise wie das Formaldehydderivat erhalten. 0.5 g des Oxims des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids werden mit 4 g Acetaldehyd und 10 ccm Wasser im Wasserbade für etwa 10 Minuten erhitzt. Es entweicht viel Aldehyd und ein großer Teil des Amids bleibt ungelöst. Man filtriert und läßt das Filtrat einige Stunden im Eis. Erst dann krystallisiert das Additionsprodukt. 0.2 g. Es schmilzt gegen 233°, wurde aber nicht weiter untersucht, da eine andere Methode, die beim Formaldehyd nicht anwendbar ist, glatter zum

Anhydro-acetaldehydo-phenylglycin-*o*-aldoxim,



führt. 2 g des Oxims des *o*-Aldehydo-phenylglycins werden in 10 ccm Acetaldehyd (Kahlbaum) gelöst, sofort filtriert und die Krystallisation durch Reiben mit dem Glasstab eingeleitet. Nach 10 Minuten ist diese

größtenteils beendet. Man versetzt mit 30 ccm Wasser, saugt ab, wäscht mit wenig Wasser und trocknet auf dem Wasserbade. 1.4 g. Aus 50 ccm Alkohol krystallisiert der Körper in kleinen, vier- oder sechseitigen Tafeln: 0.9 g, die gegen 190° unter Aufschäumen schmelzen. Zur Analyse wird dies Produkt im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 100° getrocknet.

0.2162 g Sbst.: 0.4740 g CO₂, 0.1098 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 13.3 ccm N (18.5°, 770 mm).

C₁₁H₁₂O₃N₂ (220.12). Ber. C 59.97, H 5.50, N 12.73.

Gef. » 59.79, » 5.68, » 12.85.

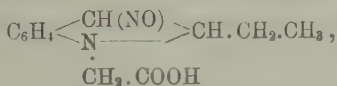
Der Körper ist von gleicher Farbnuance wie der Formaldehyd-körper. Er ist etwas löslich in heißem Chloroform, Amylacetat und Xylol, sehr wenig in Äther. Von viel heißem Wasser wird er ziemlich leicht und von kalter Bicarbonatlösung sehr leicht gelöst.

Das gleiche Produkt erhält man, wenn statt Acetaldehyd der billigere Paraldehyd angewendet wird. 0.5 g Oxim des *o*-Aldehydophenyl-glycins werden in 6 ccm Paraldehyd gelöst, filtriert und nach einigen Stunden die Krystalle abgesaugt und mit Petroläther gewaschen, 0.45 g. Nach dem Umlösen aus Alkohol schmelzen sie gegen 190° unter Aufschäumen. Ihre Identität wurde durch eine Stickstoffbestimmung kontrolliert.

0.1272 g Sbst.: 13.7 ccm N (19°, 771 mm).

C₁₁H₁₂O₃N₂ (220.12). Ber. N 12.73. Gef. N 12.6.

Anhydro-propionaldehydo-phenylglycin-*o*-aldoxim,



wurde erhalten aus 1.5 g Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins, gelöst in 7 ccm Propylaldehyd und Stehenlassen der Lösung während 14 Stunden. Die Lösung wird mit Äther gefällt und die abgesaugte, pulverige Masse, 0.6 g, in 20 ccm siedendem Alkohol eingetragen und sofort gekühlt. (Es hat den Anschein, als ob der Alkohol schon beim Umlösen auf dieses und einige höhere Glieder der Reihe verändernd wirkt, so daß das Umlösen mit Vorsicht geschehen muß.) Das analysierte Produkt bildete derbe, prismatische Krystalle, die bei 175° unter Aufschäumen schmolzen und beim Trocknen im Vakuum über P₂O₅ bei 100° nicht mehr an Gewicht verloren. Der Körper ist ebenfalls intensiv gelb gefärbt.

0.1179 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 751 mm).

C₁₂H₁₄O₃N₂. Ber. N 11.97. Gef. N 11.99.

Kondensationsprodukt mit Glyoxal, $C_{11}H_{11}O_3N_3^1$).

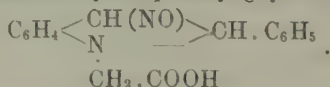
20 g Glyoxal-natriumbisulfit werden mit 150 ccm *n*-Schwefelsäure etwa 10 Minuten lang gekocht. Es ist dann die Hauptmenge schwefeliger Säure entfernt und man gibt in die siedende Lösung 4 g Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids und kocht, bis fast alles gelöst ist, filtriert schnell in der Hitze und kühlt sofort in Eis ab. Die fallenden Krystalle werden gesammelt, gewaschen, mit wenig Wasser, dann Alkohol und schließlich Petroläther, und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute 3 g. 1 g dieses Produktes wird mit 70–80 ccm Wasser heiß gelöst und langsam erkalten gelassen. Es fallen dann zunächst beiderseits zugespitzte, sechsseitige Säulen aus. Ist diese Abscheidung beendet, so kann man noch warm abdekantieren und beobachtet dann in der Flüssigkeit eine reichliche Abscheidung feiner Nadeln. Die abgesaugte, mit Alkohol und Petroläther gewaschene Substanz schmilzt beim Trocknen auf dem Wasserbade, erstarrt aber bald wieder und bildet nun derbe Säulchen der gleichen Form, wie sie sich zuerst aus der Mutterlauge abschieden. Das so bereitete Produkt verliert im Vakuum bei 100° über P_2O_5 nicht mehr an Gewicht und ward zur Analyse verwendet.

0.1492 g Sbst.: 0.3078 g CO_2 , 0.0660 g H_2O . — 0.1683 g Sbst.: 25.3 ccm N (18.5°, 770.5 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N_3$ (233.12). Ber. C 56.62, H 4.76, N 18.03.
Gef. » 56.26, » 4.95, » 17.6.

Die Substanz ist ebenso wie die andern Vertreter der Reihe intensiv gelb gefärbt, allerdings mit einem Stich ins Rötliche. Beim Erhitzen verfärbt sie sich gegen 205° und wird bald völlig schwarz, um dann je nach Art des Erhitzens sich zwischen 218° und 225° unter Aufbrausen spontan zu zersetzen. Sie ist ziemlich löslich in heißem Wasser, wenig in Alkohol und andern organischen Lösungsmitteln. Sie löst sich in konzentrierter H_2SO_4 .

Anhydro-benzaldehydo-phenylglycin-*o*-aldoxim,



1.5 g Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins werden mit 12 ccm reinem Benzaldehyd (Kahlbaum) übergossen und 18 Stunden bei Zimmer-

¹⁾ Der Körper entsteht nach der Gleichung $C_9H_{11}O_2N_3 + C_2H_2O_2 - H_2O = C_{11}H_{11}O_3N_3$; es kann daher an seiner Zugehörigkeit zu dieser Klasse von Verbindungen kein Zweifel sein. Zur Aufstellung einer Konstitutionsformel bedarf es indes noch weiterer Untersuchung. Es hat den Anschein, als ob die zweite Aldehydgruppe und auch die Amidgruppe in Reaktion getreten sind. Jedenfalls läßt sich erstere nicht ohne weiteres nachweisen und letztere nicht ohne anderweitige Veränderungen im Molekül abspalten.

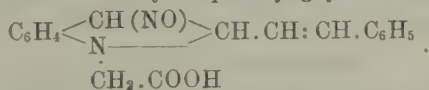
temperatur verschlossen aufbewahrt. Das Gefäß ist dann mit schönen, derben Krystallen gefüllt, die abgesaugt, erst mit Benzaldehyd, dann mit Äther und dann mit Petroläther gewaschen werden. Ausbeute 2 g. Man kann unter erheblichem Verlust durch Eintragen in siedenden Alkohol und sofortiges Abkühlen umlösen und erhält dabei kleine, zu Sternchen vereinte, lanzettförmige Krystalle, die unter Aufschäumen gegen 204–205° schmelzen und von intensiv gelber Farbe sind, und zwar ohne daß die Nuance durch den Hinzutritt des Benzolringes verändert wäre. Zur Analyse ward im Vakuum bei 100° und über P_2O_5 getrocknet.

0.1071 g Sbst.: 9.1 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{16}H_{14}O_3N_2$ (282.13). Ber. N 9.93. Gef. N 9.85.

Viel heißes Wasser nimmt nur wenig von der Substanz auf, noch weniger lösen Xylol und Amylacetat. Äther löst so gut wie gar nicht, dagegen Bicarbonatlösung sofort.

Anhydro-zimtaldehydo-phenylglycin-*o*-aldoxim,



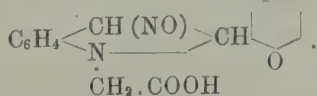
1 g Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins wird in 6 ccm Zimtaldehyd gelöst und einige Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Der Krystallbrei wird mit Äther versetzt, abgesaugt und zur Reinigung aus 20 ccm Alkohol umgelöst, 0.6 g. Der Körper ist fast von gleicher gelber Farbe wie die übrigen; er krystallisiert in derben, strahlig verwachsenen Spießen, die bei 166–167° unter Aufschäumen schmelzen. Zur Analyse ward bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

0.1569 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{18}H_{16}O_3N_2$ (308.15). Ber. N 9.09. Gef. N 9.02.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen ist das Produkt dem Benzaldehydderivat sehr ähnlich.

Anhydro-furfurolo-phenylglycin-*o*-aldoxim,



1.5 g Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins werden in 8 ccm Furfurolo gelöst und 24 Stunden verschlossen aufbewahrt. Die Krystalle werden abgesaugt und mit Äther und Petroläther gewaschen. Ausbeute 2 g. Zur Analyse diente das groß krystallisierte Rohprodukt, da es

den Anschein hatte, daß durch das Umlösen der Körper unvorteilhaft verändert wurde. Es ward im Vakuum über P_2O_5 bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

0.1429 g Subst.: 12.9 ccm N (17.5° , 763 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10.3. Gef. N 10.52.

Das Rohprodukt schmilzt gegen 190° , das aus Methylalkohol umgelöste Produkt bei $195-197^\circ$ unter lebhafter Zersetzung; es bildet kleine, vierseitige, schief abgeschnittene Platten. Von viel heißem Wasser, Äthylalkohol oder Amylalkohol wird der Körper aufgenommen, sehr wenig oder gar nicht von Xylol oder Äther.

London W., Davy-Faraday Laboratory Royal Institution, 21 Albemarle Str.

54. Wilhelm Glud: Notiz über die Bromierung von *o*-Nitro-toluol und über das *o*-Nitrobenzyl-pyridiniumchlorid.

(Eingegangen am 4. März 1915.)

Infolge der Erfahrung, daß bei der Wirkung von Brom auf *o*-Nitro-toluol Dibrom-anthranilsäure entsteht, scheinen Versuche, um auf gleichem Wege zu Brom-nitro-toluolen zu gelangen, nicht mehr in die Literatur übergegangen zu sein, trotzdem die Darstellung von Chlor-nitro-toluolen aus Chlor und *o*-Nitro-toluol schon lange bekannt ist. — Demgegenüber ist es wert, festzustellen, daß die Bromierung des *o*-Nitrotoluols zu Brom-nitro-toluolen durchaus der normale Verlauf ist, und daß die Anthranilsäurebildung durchaus nicht mit der Wirkung des Broms verknüpft, sondern eine nur durch die speziellen Reaktionsbedingungen ausgelöste Erscheinung ist.

Im Folgenden ist nun die Bromierung des *o*-Nitrotoluols zu Brom-nitrotoluol in aller Kürze beschrieben und einige Erfahrungen mit dem erhaltenen Produkt mitgeteilt.

Während Chlor, wie Janson¹⁾ fand, direkt auf *o*-Nitrotoluol wirkt unter Bildung einer Mischung von Chlor-nitro-toluolen, bedarf das Brom zweckmäßig eines Katalysators. Schwefel scheint hierbei nicht brauchbar zu sein, sondern mag vielmehr, wie gefunden wurde, mit Vorteil für die Darstellung von Dibrom-anthranilsäure und der ihrer Entstehung vorausgehenden Zwischenprodukte verwandt werden, wobei

¹⁾ Janson, D. R.-P. 107501; C. 1900, I, 1110. — Cohn, M. 22, 482 [1901]; C. 1901, II, 58.

viel reinere Produkte als bei dem alten Greiff'schen Verfahren erhalten werden¹⁾. Sehr leicht gelingt dagegen die Einführung von einem Molekül Brom in das *o*-Nitrotoluol, wenn Eisen als Katalysator benutzt wird.

Man erhält dabei in guter Ausbeute ein Gemisch der isomeren Brom-nitro-toluole, das für manche Zwecke wegen seines hohen Siedepunktes und seiner leichten Zugänglichkeit auch von praktischem Wert sein kann. Sein vorwiegender Bestandteil ist das 4-Brom-2-nitrotoluol, dem vermutlich das 6-Bromderivat beigemengt ist. Die Identifizierung dieses letzteren habe ich nicht durchgeführt. Das 4-Brom-2-nitro-1-toluol bleibt vorwiegend in den mittleren Fraktionen und krystallisiert daraus bei mehrwöchentlichem Stehen in schönen, derben Krystallen. Beschleunigen kann man die Abscheidung durch gute Kühlung, wodurch man die Öle zum teilweisen Erstarren bringt und indem man dann mit kaltem Petroläther die öligen Bestandteile entfernt. Auf diese Weise wurde das 4-Brom-*o*-nitro-toluol auch in reiner Form vom Schmp. 45° erhalten. Auch kann man es durch mehrfaches Fraktionieren mit Siedeaufsätzen leicht soweit anreichern, daß es sich aus den Fraktionen krystallisiert abscheidet; doch ist auf beide Weise die Ausbeute wenig befriedigend.

In bemerkenswertem Gegensatz zu den Erfahrungen Ullmanns²⁾ beim *o*-Nitrotoluol, die ich vollauf bestätige, steht das Verhalten des durch den Eintritt eines Bromatoms veränderten *o*-Nitrotoluols bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Auch unter den verschiedensten Bedingungen bleibt der größte Teil des Brom-nitro-toluol-Gemisches unangegriffen, während der Verbrauch des Permanganats auf Kosten der entstandenen Brom-nitro-benzoesäuren geht. Diese Erfahrung deckt sich mit der Beobachtung, die von Cohen und Hodsman³⁾ bei den Chlor-nitro-benzoesäuren gemacht ist, und wonach insbesondere die 4-Chlor-2-nitro-1-benzoesäure so leicht weiter oxydiert wird, daß ihre Menge mit zunehmender Versuchsdauer abzunehmen scheint.

Immerhin ist es gelungen, aus dem in geringer Menge entstehenden Säuregemisch zwei schön krystallisierte Derivate abzuscheiden, von denen das eine aus der vom Braunstein befreiten Lösung beim Ansäuern sofort krystallisiert, gereinigt bei 168° schmilzt und 4-Brom-2-nitro-1-benzoesäure ist, während das zweite sehr viel wasserlöslicher ist und erst nach 1—2 Tagen sich abscheidet. Es schmilzt bei 178° und ist vielleicht mit der noch unbekannten 6-Brom-2-nitro-1-benzoesäure identisch. Die Oxydation mit

¹⁾ B. 13, 288 [1880].

²⁾ B. 36, 1797 [1903].

³⁾ C. 1907, I, 453.

Braunstein in verdünnter Schwefelsäure liefert ebenfalls die 4-Brom-2-nitro-1-benzoesäure nur in geringer Menge.

Die Oxydation mit Chromsäure in konzentrierter Schwefelsäure verwandelt das Brom-*o*-nitrotoluol in Brom-nitro-benzaldehyd, der sich durch alkalische Acetonlösung in schön krystallisierten Dibrom-indigo (aus Anilin krystallisiert) überführen läßt, indessen ist auch hier die Ausbeute nicht von praktischem Interesse.

Ich beschränke daher die experimentellen Angaben auf die Beschreibung der Darstellung des Brom-*o*-nitro-toluol-Gemisches, da dieses für spezielle Zwecke von Nutzen sein kann. — Immerhin hat es den Anschein, daß durch den Eintritt des Bromatoms in das *o*-Nitrotoluol die Reaktionen der CH_3 -Gruppe, die beim *o*-Nitrotoluol glatt verlaufen, bei den Brom- und Chlor-Derivaten nicht mehr mit gleichem Vorteil anwendbar sind. Das von Reissert¹⁾ beim *o*-Nitrotoluol ausgearbeitete Oxydationsverfahren unter Verwendung von Quecksilberoxyd verläuft z. B. bei den Brom-nitro-toluolen auch ganz unverhältnismäßig viel träger, abgesehen davon, daß es besonderer experimenteller Vorkehrungen bedarf.

Bromierung von *o*-Nitro-toluol.

137 g *o*-Nitrotoluol, 200 g Brom und 20 (ca. 1.5 cm lange) eiserne Nägel werden in einem mit eingeschliffenem Kühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade bis zur eben beginnenden Bromwasserstoff-Entwicklung angewärmt (ca. 1—2 Minuten). Die Reaktion wird sehr bald lebhaft und muß ohne äußere Erwärmung zu Ende gehen. Nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden vervollständigt man die Reaktion durch erneutes Erwärmen auf dem Wasserbade, bis alle Bromwasserstoff-Entwicklung aufgehört hat. Das Öl wird in Wasser gegossen, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit viel Petroläther aufgenommen und die abgehobene Lösung mit 2*n*-Natronlauge und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Die Petrolätherschicht wird von etwas ausgeschiedener, fester Substanz befreit, mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel verjagt und das zurückbleibende Öl destilliert. Es gehen zwischen 250° und 263° 155 g über. Eine zweite Destillation des Bromnitrotoluol-Gemisches gab bei Anwendung einer kurzen Kolonne folgende Fraktionen:

bis 254°	30.5 g.
254—259°	53.5 » ,
259—263°	55.5 » .

¹⁾ B. 40, 4209 [1907].

Anhangsweise soll bei dieser Gelegenheit eine Angabe von Liemann und Pekrun¹⁾ über das *o*-Nitrobenzyl-pyridiniumchlorid, $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}$, ergänzt werden. Nach diesen Autoren ist das *o*-Nitrobenzyl-pyridiniumchlorid ein weingelber Körper vom Schmp. 76° , wenn aus Alkohol durch Zusatz von Äther umgelöst. Ich habe es, ausgehend vom Kahlbaumschen *o*-Nitrobenzylchlorid, stets völlig farblos erhalten und aus Alkohol mit Äther gefällt den Schmelzpunkt zu $104\text{--}105^\circ$ gefunden. Es zeigte sich ferner, daß dies der Schmelzpunkt des mit 1 Molekül Wasser krystallisierten Produktes ist, während der wahre Schmelzpunkt des *o*-Nitrobenzyl-pyridiniumchlorids noch 100° höher liegt. — Im Vakuum-exsiccator oder bei langem Verweilen auf dem Wasserbade entweicht das Krystallwasser und der Schmelzpunkt steigt auf $203\text{--}204^\circ$. Das auf diesem Wege dargestellte Produkt zieht meist rasch wieder Wasser an. Ein luftbeständiges und ebenfalls farbloses Produkt vom Schmp. $203\text{--}204^\circ$ erhält man durch Umlösen des wasserhaltigen Produktes aus siedendem Amylalkohol und Trocknen der Krystalle auf dem Wasserbade.

0.27475 g Subst. (aus Alkohol und Äther umgelöst) verloren beim Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd erst bei 61° und dann bei 100° 0.0168 g an Gewicht.

$(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} + 1 \text{ aq})$ (268.58). Ber. H_2O 6.71. Gef. H_2O 6.12.

Beim Stehen an der Luft wurden wieder 0.0168 g an Gewicht aufgenommen.

0.27475 g Subst.: 0.1475 g AgCl.

$(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} + 1 \text{ aq})$ (268.58). Ber. Cl 13.2. Gef. Cl 13.12.

London W., Davy-Faraday Laboratory, 21 Albemarle Str.

¹⁾ A. 259, 57.

Sitzung vom 22. März 1915.

Vorsitzender: Hr. E. Beckmann, Vizepräsident.

Nachdem das Protokoll der Sitzung vom 8. März genehmigt ist, hält der Vorsitzende folgende Ansprache:

Wie uns von den Hinterbliebenen mitgeteilt wird, ist unser Mitglied, Dr.

OTTO HAUSER

am 15. März infolge eines schweren Herzleidens verstorben. Hr. R. J. Meyer hat dem Dahingeshiedenen folgenden Nachruf gewidmet, den ich hiermit zur Verlesung bringen möchte.

»Dr. Otto Hauser, Privatdozent an der Technischen Hochschule und Assistent am Technologischen Institut der Universität Berlin, starb im Alter von 38 Jahren. Mit seinem Tode fand eine vielversprechende wissenschaftliche Laufbahn ein vorzeitiges Ende. Hauser wurde im Jahre 1877 in Meßkirch in Baden geboren. Sein Vater war Apotheker, zugleich Bürgermeister seines Heimortes und badischer Landtagsabgeordneter. Er besuchte die Gymnasien zu Eßlingen und Karlsruhe und studierte in Tübingen und München Chemie. Dort wurde er nach Abschluß seiner Studien Unterrichtsassistent unter W. Muthmann und K. A. Hofmann in der anorganischen Abteilung des v. Baeyerschen Laboratoriums. Seine Dissertation, die über Wismutverbindungen handelte und von L. Vanino veranlaßt worden war, gab in der folgenden Zeit die Anregung zu einer ganzen Reihe von Arbeiten über die Chemie des Wismuts, die erst jüngst mit einer Untersuchung über die spezifische Wärme des Wismutoxyds ihren Abschluß gefunden haben. Später siedelte Hauser nach Berlin über, wo er sich an der Technischen Hochschule habilitierte und zugleich als Vorlesungsassistent von H. Erdmann tätig war, bis er 1911 die Stelle eines Assistenten am Technologischen Institut von Geheimrat Wichelhaus übernahm, die er bis zu seinem Tode inne hatte. In Berlin entstanden zunächst seine ausgezeichneten

Arbeiten über die Sulfate des Zirkoniums (zum Teil zusammen mit H. Herzfeld), die ein abschließendes Bild von den verwickelten Vorgängen geben, die sich in den Lösungen dieser Salze infolge hydrolytischer Spaltung und Komplexbildung abspielen. Hier zeigt sich zuerst, in wie hohem Maße Hauser die Lehren und Methoden der modernen physikalischen Chemie beherrschte und wie erfolgreich er sie zur Lösung anorganisch-chemischer Probleme anzuwenden wußte. Dieselbe Fähigkeit tritt auch in seinen anderen, zum großen Teil mit F. Wirth gemeinschaftlich veröffentlichten Arbeiten über seltene Erden hervor, in denen er sich nicht damit begnügt, unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete rein präparativ und analytisch zu erweitern, sondern stets darauf bedacht ist, durch Bestimmung physikalischer und chemischer Konstanten, durch gründliche Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse der in Frage kommenden Stoffe in Lösung die schwierigen analytischen Fragen, die sich hier darbieten, auf eine wirklich wissenschaftliche Grundlage zu stellen. Durch seine vielfache Beschäftigung mit den seltenen Erden wurde Hauser auch zum Studium der natürlichen Vorkommen dieser Gruppe angeregt. Wie er sich stets den verwickeltsten Fragen mit besonderer Vorliebe widmete, so interessierte ihn auf diesem Gebiete vornehmlich die mineralogisch und chemisch noch am wenigsten aufgeklärte Gruppe der kompliziert zusammengesetzten und analytisch äußerst schwierig zu behandelnden Mineralien, die neben seltenen Erden Titansäure, Niobsäure und Tantalssäure enthalten: die Euxenite, Samarskite, Perowskite und ähnliche. Im Verlaufe dieser Studien hat er mehrere interessante neue Mineralien zum ersten Male analysiert und ihnen den Namen gegeben (Risörit, Uhlgit, Plumboniobit) und außerdem die analytische Chemie durch kritische Prüfung älterer und Ausarbeitung neuer Methoden auf das glücklichste bereichert. Eine Frucht dieser Arbeiten ist ein gemeinsam mit R. J. Meyer verfaßtes Buch über die »Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren«, in dem Hauser seine vielfachen Erfahrungen auf diesem Gebiete zusammenfassend veröffentlichte. Bei allen solchen Untersuchungen kamen Hauser seine ausgezeichneten mineralogischen und kristallographischen Kenntnisse sehr zugute. Wie tief er überhaupt in mineralogische und auch in geologisch-chemische Fragen eingedrungen war, zeigt sich am besten in seiner Abhandlung über »Gesteinszersetzung durch vulkanische Exhalationen«, in der das gelegentlich der Deutschen Zentralafrika-Expedition 1907/08 im Gebiete der Virunga-Vulkane gesammelte Gesteinsmaterial auf knappem Raume in der durch den Titel bezeichneten Richtung in meisterhafter Weise behandelt wird. Zweifellos wäre Hauser dazu berufen gewesen, auf dem Gebiete der chemischen Geologie, die nach einer weit zurückliegenden klassischen

Periode lange brach gelegen hat und erst in neuerer Zeit wieder fruchtbar zu werden verspricht, als Forscher eine hervorragende Rolle zu spielen.

In letzter Zeit hat sich Hauser mit seinen Schülern mehrfach mit Fragen der Reaktionsbeschleunigung durch Katalysatoren beschäftigt, so mit den Sauerstoff-übertragenden Wirkungen des Magnesiumions und der katalytischen Reaktionsbeschleunigung mittels Berylliumverbindungen bei Darstellung von Estern organischer Säuren und auch mit anderen Problemen, die ebenfalls mit technischen Fragen in Verbindung stehen, wie mit dem Nachweise des Methans durch ozonisierten Sauerstoff und mit den Estern der Cellulose mit Benzoesäure.

Hausers Beziehungen zur chemischen Technik waren lebhaft, was schon seine Stellung am Technologischen Institut mit sich brachte. Er war vielfach in technischen Kommissionen tätig und wurde auch als Gutachter oft in Anspruch genommen.

Überblickt man das Lebenswerk des allzu früh Dahingeshiedenen, dessen Inhalt hier nur angedeutet werden konnte, so tritt uns eine Persönlichkeit von vielseitiger Begabung entgegen, die durch ein überaus reiches Wissen auf das glücklichste unterstützt wurde. Wer Hauser näher kannte, der wußte, daß er auf allen Gebieten der theoretischen und experimentellen Chemie ein ungewöhnlich hohes Maaß von Kenntnissen besaß. Er vereinigte alle Eigenschaften in sich, die dem Forscher einen höheren als den Durchschnittserfolg gewährleisten: Talent, Scharfsinn, unabhängiges Urteil, Wissen und einen nie versiegenden Fleiß. Den meisten seiner Freunde ist es wohl erst nach seinem Tode bekannt geworden, daß das Leiden, dem er erlag, ihn schon Jahre hindurch niederdrückte. Um so bewunderungswürdiger ist die Energie und die Hingabe, mit der er bis kurz vor seinem Ende tätig war. Eine gewisse Verschlossenheit und Scheu selbst Näherstehenden gegenüber — wohl eine Folge seiner Krankheit —, machte einen vertraulichen Verkehr mit Hauser nicht leicht. Alle aber, die ihn wirklich kannten, seine Freunde und Mitarbeiter, betrauern seinen frühen Tod auf das aufrichtigste und werden ihm ein herzliches Andenken bewahren.«

Weitere Todesfälle in unserem Mitgliederkreise haben wir wiederum unter den auf dem Felde der Ehre Gefallenen zu beklagen:

Fr. Adelmann, Marburg,

Dr. Bruno Mylo, Danzig,

H. Rennert, Marburg,

Dr. Jakob Schmitz, Düsseldorf.

Ich bitte die Versammelten, sich zur Ehrung der Toten von ihren Sitzen zu erheben.

Das eiserne Kreuz erhielten die HHrn.:

Dr. G. A. Becker, Reichenbach; Dr. E. Beschke, Halle;
 Erich Deipser, Erlangen; Dr. K. Freudenberg, Kiel; Dr. B.
 Helferich, Berlin; Prof. Dr. Honcamp, Rostock; Fritz Loh-
 mann, Rostock; Dr. Rob. Naumann, Hagen i. W.; Dr. E. Pfaeh-
 ler, Berlin; Dr. Schweckendiek, Erlangen; H. Thörl, Kiel;
 G. Trögler, Kiel.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Hr. Klamroth, Dr. A., Lever- kusen; » Margosches, Prof. Dr. B. M., Brünn; Frl. Goodson, A., Berlin.	Hr. Schwarz, Dir. L., Zaandam, Holland; » Karlson, Apotheker K. E., Ragunda, Schweden;
---	---

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Dieffenbach, Geheimrat Prof. Dr. O., Technische Hoch-
 schule, Darmstadt (durch H. Finger und L. Wöhler);
 Hodenius, Dr. Ludw., Bornheimerstr. 218, Bonn (durch
 R. Anschütz und H. Meerwein);
 Friedmann, Dr. Walter, Behrenstr. 50/52, Berlin W. (durch
 A. Rosenheim und R. J. Meyer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben
 von C. Friedheim† und F. Peters. 7. Aufl., 185. Lieferung. Hei-
 delberg 1915.
- 2295 b). Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie. Abhandlungen, II.
 Band. Berlin, Oktober 1913 — Oktober 1914.
2109. Jahrestabellen chemischer, physikalischer und technolo-
 gischer Konstanten und Zahlenwerte. Bd. III. Paris, Leipzig,
 London, Chicago 1914.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. O. N. Witt: Zur Kenntnis der Naphthalin-monosulfosäuren. —
 Vorgetragen vom Verfasser.
2. E. Deiß: Über die Umsetzung zwischen Permanganat und arse-
 niger Säure. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
 E. Beckmann.

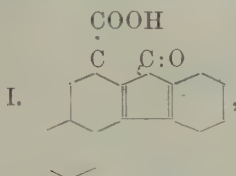
Der Schriftführer:
 F. Mylius.

Mitteilungen.

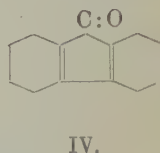
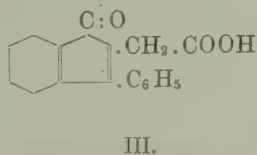
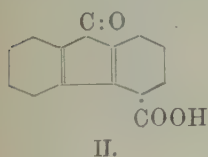
55. Hans Stobbe: Die Farbe einiger cyclischer Ketonsäuren und ihrer Ester.

(Eingegangen am 27. Februar 1915.)

In einem (B. 40, 3383 [1907]) erschienenen Aufsätze wurde die große Farbdifferenz zwischen der bordeauxroten Allo-chrysoketonsäure (I.) und ihrem hellgelben Äthylester,



unter Berücksichtigung einer von A. Hantzsch¹⁾ aufgestellten Theorie, durch konstitutive Verschiedenheiten zu deuten versucht. Da nun hierfür die damals gefundenen optischen Konstanten nicht ausreichten, habe ich die Untersuchungen in der Folgezeit unter Mitwirkung der HHrn. Siegfried Seydel²⁾ und Albert Funke³⁾ ergänzt und fernerhin noch einige andere ähnliche Verbindungen, die citronengelbe 9-Keto-fluoren-4-carbonsäure (II.) und ihren goldgelben Äthylester, die orangegelbe Phenyl-indon-essigsäure (III.) und ihren goldgelben Methylester, sowie schließlich noch das Keto-fluoren (IV.) selbst zum Vergleich herangezogen:



Die nach der bekannten Methode von Hartley und Baly durch einen Steinheilschen Quarz-Spektrographen ermittelten Absorptionskurven der drei Säuren und des Ketons finden sich auf Tafel I. Sie zeigen alle bei höherer Konzentration eine selektive Absorption im

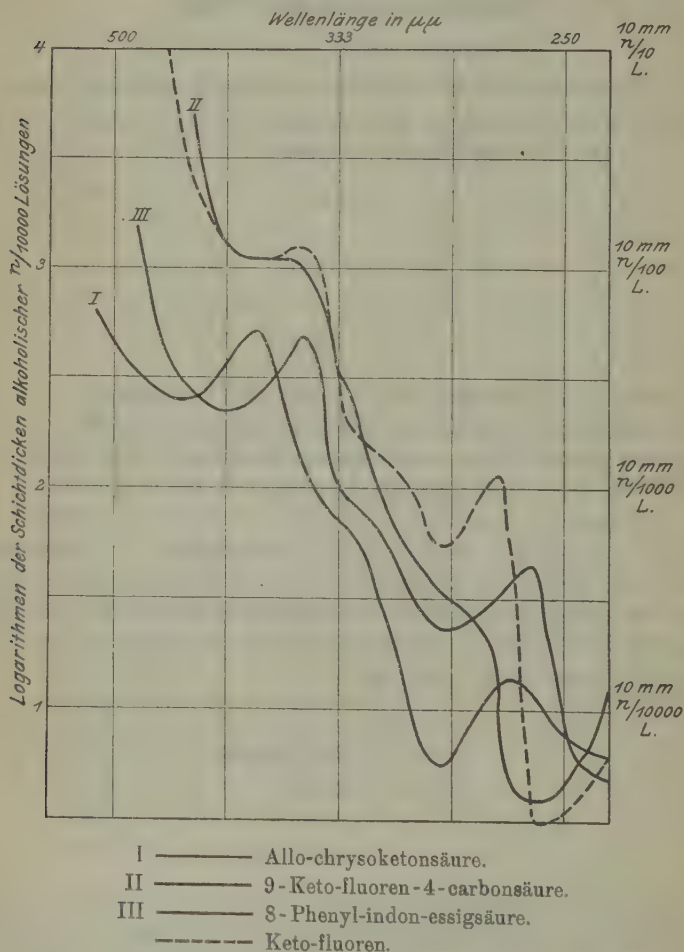
¹⁾ B. 39, 3080 [1906].

²⁾ Inaug.-Diss., Leipzig 1909.

³⁾ Inaug.-Diss., Leipzig 1910.

langwelligigen Teile des Spektrums. Die sehr flachen Bänder des Keto-fluorens und der Keto-fluoren-carbonsäure bedecken den Spektralbereich von λ 415—345 $\mu\mu$, demnach schon einen Teil des Violetts. Die Bänder der beiden anderen Verbindungen sind stark entwickelt. Das

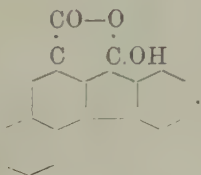
Tafel I.



Band der $n/100$ -Phenyl-indon-essigsäure-Lösung reicht bei 10 mm Schichtdicke bis λ 465 $\mu\mu$, bedeckt also schon das ganze Violett und das Blau. Das Band der $n/100$ -Allo-chrysoketonsäure-Lösung reicht bei 6—8 mm Schichtdicke bis λ 526 $\mu\mu$, oder bei 10 mm Schichtdicke

(durch Extrapolation zu finden) bis etwa λ 555 $\mu\mu$ ¹⁾; es verdeckt also das sichtbare Spektrum vom Violett bis zum Grün und reicht sogar in das Gelb hinein²⁾. Da nun, aus der Gestalt der Kurve zu schließen, die Absorption bei noch höherer Konzentration (die praktisch für Zimmertemperatur nicht zu erreichen ist) immer weitere Teile des Spektrums verdecken wird, und da ein bordeauxroter, also purpur-violetter Stoff das Grün und das Grüngelb absorbiert, harmonisiert hier die Lösungsfarbe mit der Körperfarbe der festen Allo-chrysoketonsäure.

Außer dem typischen Bande im langwelligen Spektrum finden wir für die Verbindungen I, III und IV in gleicher spektraler Lage (bei λ 285) ein zweites stark ausgeprägtes Band im Ultraviolett, bei Verbindung II in gleicher Region ein stark verflachtes Band. Und schließlich tritt noch im äußersten Ultraviolett eine nochmalige selektive Absorption auf. Die drei Säuren haben also in ihren Kurven dieselben drei typischen Merkmale, wie das Ketofluoren. Sie sind daher wahre Ketonsäuren und nicht, wie schon früher aus anderen Gründen für die Allo-chrysoketonsäure widerlegt wurde, etwa Oxylactone von der Formel:



Das Band im sichtbaren Spektrum, das immer bei Chinonen auftritt, wird dem gemeinsamen Hauptchromophor, dem Carbonyl oder

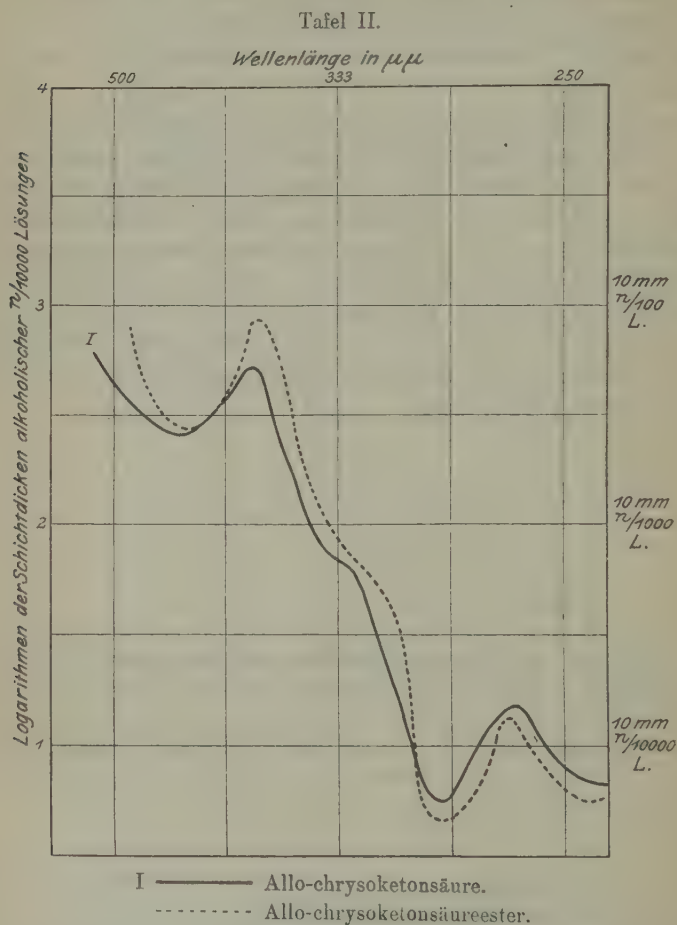
dem Halbchinonringe , die anderen Bänder hingegen anderen

Einflüssen zuzuschreiben sein.

¹⁾ Diese Werte stimmen mit unseren früheren Beobachtungen annähernd überein. Wir fanden für eine 10 mm-Schicht einer n_{500}° -Cumollösung bei photographischer Aufnahme im kleinen Vogelschen Spektrographen die Absorptionsgrenze λ 525 $\mu\mu$ und für eine 10 mm-Schicht einer n_{125}° -Eisessiglösung bei direkter Beobachtung im Krüsschen Spektroskop die Absorptionsgrenze bei λ 540 $\mu\mu$.

²⁾ Nach Landolt-Börnstein reicht das Violett bis λ 424, das Blau bis λ 492, das Grün bis λ 535 und das Gelb bis λ 586.

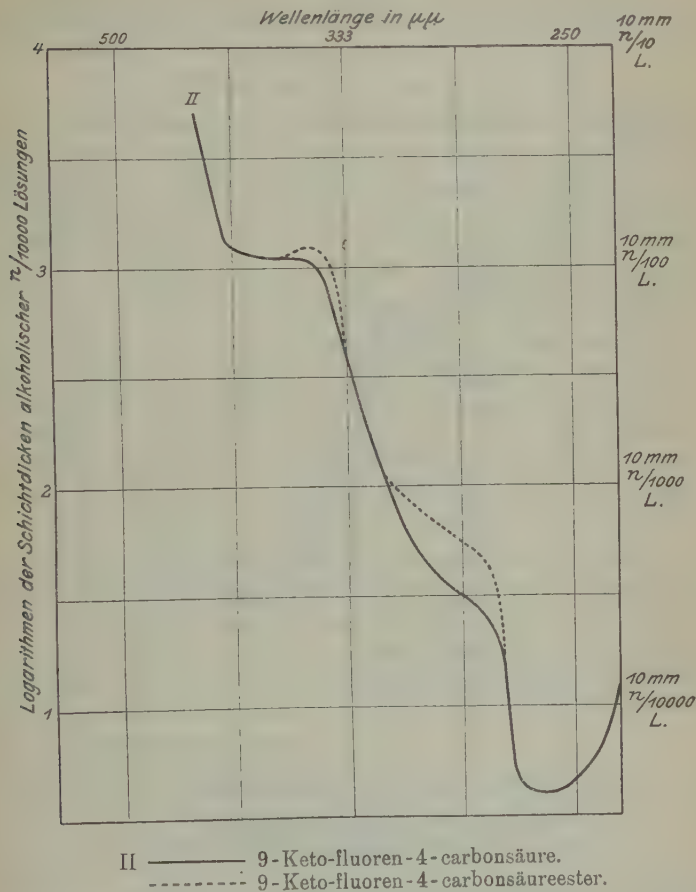
Auf den weiteren drei Tafeln finden wir die Kurven der Ester der drei Säuren I, II und III und des besseren Vergleichs wegen nochmals die Kurven der Säuren mit eingezeichnet. Man erkennt auf den ersten Blick, daß die korrespondierenden Verbindungen sehr ähnlich absorbieren. Die Kurven der 9-Keto-fluorensäure und ihres



Esters, sowie der Phenyl-indon-essigsäure und ihres Esters sind nahezu identisch. Die Kurve des Allo-chrysoketonsäureesters läuft der Säurekurve parallel und ist gegen diese um etwas nach dem kurzwelligen Teile des Spektrums verschoben. Eine 10 mm-Schicht der n_{100} -alkoholischen Esterlösung absorbiert bis λ 487 $\mu\mu$, also das ganze Violett

und das Blau¹⁾; die Absorption der Lösung, die bei höherer Konzentration etwas gesteigert wird, entspricht also der gelben Körperfarbe des Esters. Die bei bloßer direkter Betrachtung groß erscheinende

Tafel III.

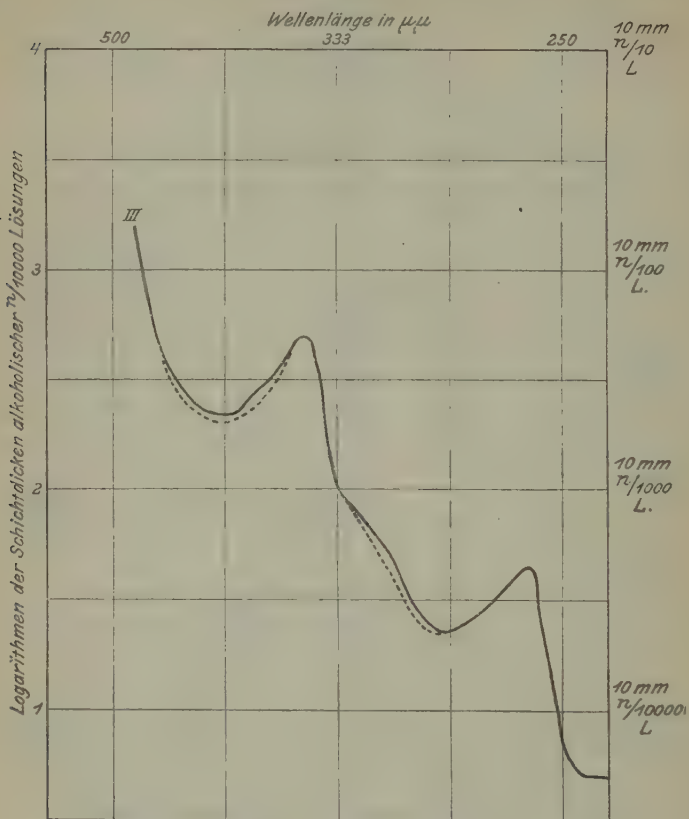


Farbdifferenz zwischen Säure und Ester prägt sich in den Spektren in weit geringerem Maße aus. Unser Auge differenziert eben in diesem Spektralbereiche viel schärfer als die Apparate.

¹⁾ Bei photographischer Aufnahme im kleinen Vogelschen Spektrographen wurde für eine 10 mm-Schicht einer $n/500$ -Cumollösung die Absorptionsgrenze λ 523 $\mu\mu$ und bei direkter Beobachtung im Krüsschen Spektrographen für eine $n/128$ -Eisessiglösung λ 500 $\mu\mu$ gefunden.

Wegen der geringen, spektralen Verschiedenheit von den zugehörigen Säuren sind also die drei Ester ebenso wie die Säuren

Tafel IV.



III ——— γ -Phenyl-indon-essigsäure.
 - - - - - γ -Phenyl-indon-essigsäure-methylester.

Ketoverbindungen im Sinne der obigen Formeln. Die optische Analyse dieser Verbindungen hat keinen Anlaß zur Annahme konstitutiver Verschiedenheiten geboten.

Leipzig, im Februar 1915.

56. Arthur Rosenheim: Die Einwirkung von Titanetetrachlorid auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen.

**Nach Versuchen von Richard Schnabel und
Robert Bilecki.**

[VL. Mitteilung: Über die Molekularverbindungen anorganischer Halogenide¹⁾.]

(Eingegangen am 9. März 1915.)

Die Abhandlung von O. Hauser und A. Levite²⁾ über das Verhalten von Phenolen, Naphtholen und deren Carbonsäuren gegen vierwertiges Titan, deren Ergebnisse teilweise in Widerspruch mit Angaben von mir und meinen Mitarbeitern stehen, teilweise dieselben ergänzen, veranlassen mich, an der Hand größtenteils noch unveröffentlichter Versuchsbefunde auf ein Arbeitsgebiet zurückzugreifen, das ich seit vielen Jahren verlassen habe. Die Untersuchungen über die Einwirkung zahlreicher anorganischer Halogenide auf organische, sauerstoffhaltige Stoffe wurden zu dem Zwecke begonnen³⁾, um festzustellen, ob die entstehenden Additionsverbindungen den Gesetzmäßigkeiten der Wernerschen Koordinationslehre folgten und ob ihre Bildung der damals neuen Oxoniumtheorie⁴⁾ entsprechend mit der Vierwertigkeit des Sauerstoffes im Zusammenhange stehe. Es zeigte sich hierbei, daß die Halogenide schwach elektroaffiner Elemente, wie des fünfwertigen Antimons, des Siliciums, Titans, Zinns, sowie auch des Thoriums und vierwertigen Platins, ferner des Bors und dreiwertigen Eisens u. a. m. außerordentlich mannigfaltige »Additionsverbindungen« mit sauerstoffhaltigen, organischen Stoffen bilden, die häufig mit einer von der Natur der Komponenten natürlich abhängigen, verschiedenartigen Geschwindigkeit unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in Substitutionsverbindungen übergehen.

Es bestätigte sich die schon frühzeitig von Kekulé⁵⁾ geäußerte Annahme, daß offenbar jeder Substitution oder Umsetzung eine molekulare Addition der reagierenden Stoffe vorangehen muß, wenn es auch nicht in allen Fällen gelingen kann, die Produkte der einzelnen Vorgänge zu isolieren. Eine außerordentlich große Anzahl von Untersuchungen verschiedener Autoren hat die Frage nach der Anwendbarkeit der Oxoniumtheorie sowohl, wie die nach der Gültigkeit der Wernerschen Theorie für organische Additionsverbindungen inzwi-

¹⁾ V. Mitteilung: B. 38, 2777 [1905]. ²⁾ B. 48, 213 [1915].

³⁾ I. Mitteilung: B. 34, 3377 [1901].

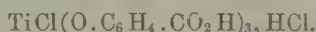
⁴⁾ Baeyer und Villiger, B. 34, 2631 [1901].

⁵⁾ A. 106, 140 [1858].

schen geklärt, und so kam es, daß mannigfache Versuchsergebnisse, die in verschiedenen von mir veranlaßten Dissertationen niedergelegt sind, sonst ganz oder teilweise unveröffentlicht blieben.

Sehr eingehend wurden in einigen dieser Arbeiten ¹⁾ die Reaktionen des Titan-tetrachlorides untersucht und dabei eine Reihe von Verbindungen erhalten, die zu den von Hauser und Levite beschriebenen Salzen der Titan-salicylsäure in naher Beziehung stehen.

Versetzt man eine Lösung von 3 Mol. Salicylsäure in wasserfreiem Äther mit 1 Mol. Titan-tetrachlorid, so bildet sich beim Sieden am Rückflußkühler unter starker Salzsäureentwicklung eine tiefrote Lösung, aus der große, purpurrote, glänzende Krystalle sich abscheiden. Diese Verbindung, die schon in der vorläufigen Mitteilung V ²⁾ kurz beschrieben ist, gibt an der Luft leicht Salzsäure ab und schmilzt bei schnellem Erhitzen unter Zersetzung bei 115°. Ihre Analyse, die seit der ersten Darstellung mehrfach wiederholt ist, führte zu der Formel:



Ber. Ti 9.06, Cl 13.37, C 47.60, H 3.02.

Gef. » 9.08, 9.15, 9.37, » 13.23, 13.17, 13.30, » 47.48, » 3.20.

Sie ist ganz analog konstituiert, wie die Einwirkungsprodukte von Siliciumtetrachlorid, Titan-tetrachlorid und Bortrichlorid auf 1.3-Diketone, deren Struktur W. Dilthey ³⁾ einwandfrei aufgeklärt hat. An das Titan sind die drei Salicylsäurereste mit je einer Haupt- und Nebervalenz gebunden und bilden einen Komplex, in dessen zweiter Sphäre (nach der Wernerschen Ausdrucksweise) sich das durch Hauptvalenz gebundene Chlor-Anion und das angelagerte Chlorwasserstoffmolekül befinden. Die Analogie des Verhaltens der Salicylsäure mit den 1.3-Diketonen, die hier jedenfalls in der Enolform reagieren, ist durch die Konstitution der ersteren, die man als die Enolform eines 1.3-Diketons betrachten kann, vollständig erklärt.

Bei Anwendung von Titan-tetrabromid an Stelle des Chlorides erhält man die analoge Bromverbindung:



¹⁾ z. B. L. Singer: Die Einwirkung von TiCl_4 und SiCl_4 auf organische sauerstoffhaltige Verbindungen. Budapest 1903. — A. Cohn, Die Einwirkung sauerstoff- und schwefelhaltiger organischer Verbindungen auf die Chloride vierwertiger Elemente. Berlin 1905. — R. Schnabel, Einwirkung von TiCl_4 und SnCl_4 auf organische sauerstoffhaltige Verbindungen. Berlin 1906.

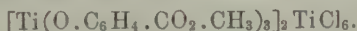
²⁾ B. 38, 2781 [1905].

³⁾ B. 36, 1595 [1903]; 37, 588 [1904]. — A. 344, 300 [1906].

die ebenfalls schon früher¹⁾ beschrieben ist. Auch andere Derivate der Salicylsäure reagieren ebenso. Aus einer ätherischen Lösung von 2—3 Mol. Salicylsäure-methylester und 1 Mol. Titan-tetrachlorid erhält man beim Sieden unter Salzsäureentwicklung rubinrote Krystalle, die wesentlich weniger luftbeständig sind, als die obigen Verbindungen. Die Analyse der Verbindung führt zu der Formel:



doch ist diese, wie Diltthey für zahlreiche analoge Diketonverbindungen scharf nachgewiesen hat, zu verdreifachen und ergibt demnach:



$\text{Ti}_3\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{O}_{18}\text{Cl}_6$. Ber. Ti 11.40, Cl 16.87, C 45.60, H 3.33.
Gef. » 11.22, 11.30, » 17.10, 17.04, » 45.32, » 3.62.

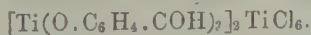
Sie ist ein Salz der Titanchlorwasserstoffsäure, H_2TiCl_6 , wodurch ihre Unbeständigkeit gegen Luft und Feuchtigkeit erklärt wird.

Singer²⁾ erhielt schon früher die entsprechende Verbindung des Salicylsäure-äthylesters in purpurroten Krystallen, die außerordentlich empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit sind, was Diltthey und Schumacher später bestätigen konnten³⁾. Die von Singer angegebenen Analysenzahlen sind daher wenig befriedigend:



$\text{Ti}_3\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{O}_{18}\text{Cl}_6$. Ber. Ti 10.70, Cl 15.84, C 48.10, H 4.00.
Gef. » 11.27, » 15.40, » 47.52, » 4.28.

Ganz ebenso reagiert Salicylaldehyd mit Titan-tetrachlorid: setzt man allmählich bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung des Chlorides in wasserfreiem Chloroform zu einer ebensolchen Lösung des Aldehydes, so scheidet sich unter starker Salzsäureentwicklung ein purpurrotes Krystallpulver aus, das auch äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit ist:



$\text{Ti}_3\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{Cl}_6$. Ber. Ti 13.29, Cl 19.67.
Gef. » 13.60, 13.54, » 18.92, 18.98.

Auch diese Verbindung beschrieben nach Schnabel⁴⁾ noch Diltthey und Schumacher.

Erhitzt man die Salicylsäure-Verbindung $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_3\text{Cl}$, HCl im trocknen Luftstrom, so verliert sie bei 65—70°, wie Schnabel durch vier Versuche quantitativ nachwies, ungefähr die Hälfte ihres 13.37 % betragenden Gehaltes an Chlor, d. h. es wird offenbar das Molekül Salzsäure abgespalten. Erhitzt man unter denselben Ver-

¹⁾ loc. cit. ²⁾ Dissert. Budapest 1903, S. 46.

³⁾ A. 344, 338 [1906]. ⁴⁾ Dissert. S. 30.

suchsbedingungen höher auf 140—150° — am besten im Kohlensäurestrom in einem Anilinbade —, so erhält man bald unter weiterer Abspaltung von Chlor und von Salicylsäure bei einem Gewichtsverlust von insgesamt 39 % Gewichtskonstanz, und es verbleibt ein rotes, schwer schmelzbares Pulver, das vollständig in absolutem Alkohol mit gelber Farbe löslich ist. Es ist dies ein Titansalicylat:

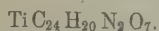


$\text{TiC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$. Ber. Ti 15.06. Gef. Ti 14.44, 14.93, 14.97.

Diese Verbindung hat bereits L. Levi¹⁾ beschrieben, und man erhält sie bequemer in beliebiger Ausbeute ebenfalls als tiefrotes Krystallpulver, wenn man 2 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Titanetetrachlorid in benzolischer Lösung mindestens 6 Stunden lang sieden läßt.

$\text{TiC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$. Ber. Ti 15.06, C 52.30, H 3.11.
Gef. » 14.98, 14.82, » 52.15, » 3.30.

Versetzt man die absolut-alkoholische Lösung dieser Verbindung mit Pyridin, so scheidet sich ein hellgelbes, schönes Krystallpulver aus, das aus mikroskopischen Prismen besteht. Dieses Pyridiniumsalz läßt sich unzersetzt aus Alkohol umkrystallisieren; es wurde mehrfach dargestellt und analysiert:



Ber. Ti 9.67, C 58.20, H 4.03, N 5.65.
Gef. » 9.47, 9.54, 9.68, » 58.36, 58.42, » 4.21, 4.31, » 5.48, 5.51.

Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Titansalicylat, $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2$, das man als das Anhydrid der Säure



betrachten kann, erscheint mir leicht verständlich, da eine alkoholische Pyridinlösung unzweifelhaft Hydroxylionen enthält²⁾.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Chlorhydrates, $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{ClHCl}$, mit einer alkoholischen Pyridinlösung, so fällt ebenfalls ein schönes Krystallpulver aus, das sich nur in seiner orangeroten Färbung und seiner mikrokristallinischen Struktur — es besteht aus kleinen, aus Nadeln zusammengesetzten Krystalldrusen — von der vorigen Verbindung unterscheidet. Die Analyse dieser Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisiert werden kann, ergab, daß sie auf ein Atom Titan drei Salicylsäurereste und zwei Pyridinium-

¹⁾ A. ch. [6] 25, 433.

²⁾ Hauser und Levite, B. 48, 214 [1915] meinen: »Die Rosenheimsche Pyridin-Verbindung $\text{O}:\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ läßt sich also nicht wohl auf das Levische Titansalicylat zurückführen.«

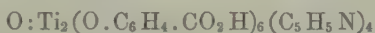
gruppen enthält. Schon Cohn sowie Schnabel¹⁾ hatten sie in Händen, doch waren ihre Präparate offenbar nicht ganz homogen und erst im Jahre 1910 stellte R. Bilecki in einer auf meine Veranlassung unternommenen, aber nicht veröffentlichten Untersuchung die Formel endgültig fest:



Ber. Ti 7.81, C 60.36, H 3.92, N 4.54.

Gef. » 7.85, 7.90, 7.79, » 60.50, 60.28, » 3.88, 4.05, » 4.50, 4.43.

Dieses Salz ist offenbar identisch mit der Pyridin-Verbindung der von Hauser und Levite durch Einwirkung von wäßriger, salzsaurer Titansäurelösung auf Salicylsäure erhaltenen Verbindungsreihe. Sie geben diesem Salze die folgende Strukturformel:



und stützen diese Formel durch ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Pyridin. Diese Bestimmungen erscheinen mir nicht ganz einwandfrei, da als Lösungsmittel für ein »saurer Salz« eine Base verwendet wird. Die von uns angenommene Formel bringt, wie mir scheint, die Basizität dieser Titan-trisalicylsäure besser zum Ausdruck.

Jedenfalls muß ich die früheren Angaben von Schnabel und mir²⁾, daß durch Einwirkung von Pyridin auf $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_3\text{Cl}$, HCl $\text{O} : \text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ entsteht, hiermit zugunsten der Angaben von Hauser und Levite richtig stellen. Die Einwirkung von Titan-tetrachlorid auf Salicylsäure und ihre Derivate halte ich für geklärt und es scheint mir, daß unsere Beobachtungen sich mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Hauser und Levite durchaus harmonisch ergänzen.

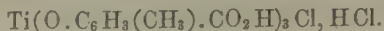
Ganz anders wie die Salicylsäure verhalten sich, wie R. Bilecki feststellte, die *m*- und *p*-Oxy-benzoessäure gegen Titan-tetrachlorid. Es bilden sich zwar auch rot gefärbte Lösungen, deren Entstehung möglicherweise auf eine geringe Beimengung der isomeren Salicylsäure zurückzuführen sind; es ist aber nicht möglich, charakterisierte Verbindungen, die den Salicylsäureverbindungen entsprechen, zu isolieren.

Von den Kresotinsäuren reagieren, wie ebenfalls Bilecki feststellte, auch nur diejenigen, die als Homologe der Salicylsäure OH- und CO₂H-Gruppe in *ortho*-Stellung enthalten, wie Salicylsäure gegen Titan-tetrachlorid. Dieses wurde besonders für die *m*-Kresotinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot (1.3.4)$, festgestellt.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ B. 38, 2781 [1905].

Aus einer ätherischen Lösung von 3 Mol Kresotinsäure und 1 Mol TiCl_4 wurden, ebenso wie bei der Salicylsäure, unter Salzsäure-Entwicklung große, purpurrote, cantharidenglänzende Krystalle erhalten:



$\text{TiC}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{Cl}_2$. Ber. Ti 8.40, Cl 12.37, C 50.24, H 3.86.

Gef. » 8.52, » 11.80, 11.94, » 49.96, » 3.97.

Durch Erhitzen dieser Verbindung im Anilinbade erhält man ein ziegelrotes chlorfreies Pulver, das mit gelber Farbe in absolutem Alkohol löslich ist.



$\text{TiC}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. Ti 13.82. Gef. Ti 13.91, 13.95.

Aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats erhält man bei Zusatz von Pyridin ein rotgelbes krystallinisches Pyridiniumsalz:



$\text{TiC}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{N}_2$. Ber. Ti 9.18, Gef. Ti 9.24, 9.30.

Dieses Pyridiniumsalz gehört offenbar derselben Verbindungsreihe an, deren Ammoniumsalz schon Hauser und Levite¹⁾ beschrieben haben. Weiterhin konnte Bilecki den Einfluß der *ortho*-Stellung bei der Reaktion mit anorganischen Chloriden bei den Diphenolen verfolgen: Brenzcatechin reagierte mit Titan-tetrachlorid unter Bildung einer krystallinischen Verbindung, während Hydrochinon und Resorcin keine isolierbaren Stoffe lieferten. Dieses Verhalten haben Hauser und Levite in ihrer schönen Untersuchung jetzt weiter aufgeklärt.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

57. W. Borsche und G. Heimbürger:

Katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

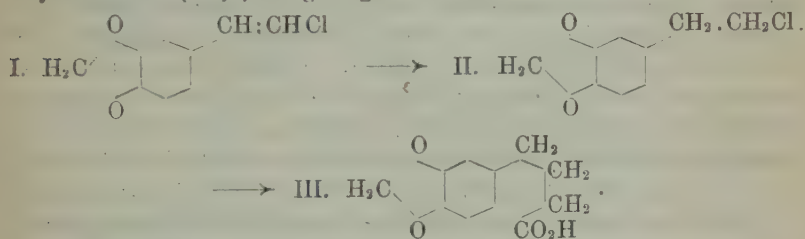
(Eingegangen am 10. März 1915.)

Bei der katalytischen Reduktion halogenhaltiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe sollte sich zunächst Wasserstoff an die ungesättigte Atomgruppierung anlagern und erst dann Halogen herausgenommen werden. Da sich nun letzterer Vorgang nach den wenigen Angabern, die bisher darüber veröffentlicht sind²⁾, sehr viel langsamer als die

¹⁾ B. 45, 2484 [1912].

²⁾ Willstätter und Hatt, B. 45, 1477 [1912]; Ott, B. 46, 2172 [1913].

Wasserstoff-Addition vollzieht und ohne besondere Maßnahmen zur Entfernung des entwickelten Halogenwasserstoffes bald zum Stillstand kommt, schien uns in der katalytischen Reduktion der ω -Halogen-styrole, $\text{Ar}.\text{CH}:\text{CHHg}$, ein Weg zu den bisher nur schwierig zu beschaffenden ω -Halogen-äthyl-benzolen, $\text{Ar}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Hg}$, gegeben. Wir haben ihn auf seine Gangbarkeit geprüft, weil wir so vom ω -Chlorvinyl-3.4-dioxy-benzol-methylenäther (I.) zum ω -Chloräthyl-3.4-dioxy-benzol-methylenäther (II.) und von ihm bequemer als nach dem bisher angewandten Verfahren zu dem vor kurzem beschriebenen γ -3.4-Dioxyphenyl-buttersäure-methylenäther (III.)¹⁾ zu gelangen hofften.

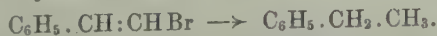


Aber diese Hoffnung erwies sich als trügerisch.

Als wir nämlich Methylendioxy- ω -chlor-styrol (I.) in alkoholischer Lösung mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium schüttelten, bis kein Gas mehr absorbiert wurde, erhielten wir statt des zugehörigen gesättigten Chlorids (II.) halogenfreien Äthyl-brenzcatechin-methylenäther, $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_3$. *p*-Methoxy- ω -chlor-styrol gab bei der gleichen Behandlung glatt *p*-Methoxy-äthyl-benzol:



ω -Brom-styrol, von dem wir zufällig noch eine größere Menge besaßen, reines Äthyl-benzol:



Ein Abflauen des Wasserstoff-Verbrauches nach Absorption der für die Absättigung der Äthylenbindung erforderlichen Menge war in keinem dieser drei Fälle zu beobachten. Und als wir bei einer zweiten Reduktion von ω -Brom-styrol den Versuch trotzdem an diesem Punkte unterbrachen, fanden wir in dem Reaktionsprodukt neben einer hochsiedenden, noch stark halogenhaltigen Fraktion bereits eine ziemlich erhebliche Menge Äthyl-benzol.

¹⁾ Borsche und Eberlein, B. 47, 1460 [1914].

Das unerwartete Ergebnis aller dieser Versuche war natürlich noch kein Beweis dafür, daß unter den angewandten Bedingungen Halogen direkt durch Wasserstoff ersetzt war. Die ω -Halogen-äthylbenzole konnten auch über die halogenfreien Styrole hinweg in folgender Weise weiter reduziert sein:



Wir unterwarfen deshalb außer ihnen auch noch eine alkoholische Lösung von Benzylchlorid der Einwirkung von Wasserstoff und Palladiumkolloid. War die Reduktion der ω -Halogenstyrole zu Äthylbenzolen durch das intermediäre Auftreten der Äthylenbenzole verursacht, so hätten wir es unverändert zurückgewinnen müssen. Es wurde jedoch glatt zu Toluol reduziert. Auch aus Benzalchlorid erhielten wir so vor allem Toluol neben einer kleinen Menge α -Stilben-dichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Benzotrichlorid dagegen ausschließlich Tolan-tetrachlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Unter bestimmten Umständen läßt sich also organisch gebundenes Halogen bei der katalytischen Hydrierung tatsächlich durch Wasserstoff resubstituieren. Welche Umstände freilich diese Resubstitution ermöglichen und in welcher Weise sie vor sich geht — ob durch Dissoziation der Halogenverbindung in Halogen und freies Radikal und Anlagerung des durch Palladium aktivierten Wasserstoffs an die Bruchstücke, oder über eine metallorganische Verbindung $\text{R} \cdot \text{Pd} \cdot \text{Hlg}$ hinweg, die mit Wasserstoff Kohlenwasserstoff und Halogenwasserstoff und außerdem Palladium zurückbildet —, möchten wir einstweilen dahingestellt sein lassen. Das bis jetzt vorliegende Versuchsmaterial scheint uns für eine Entscheidung darüber noch nicht auszureichen.

Experimentelles.

A. Katalytische Reduktion von ω -Halogenstyrolen.



aus ω -Chlorvinyl-3,4-dioxybenzol-methylenäther,



ω -Chlorvinyl-brenzcatechin-methylenäther ist bisher anscheinend noch nicht dargestellt worden. Für unsere Versuche verwandten wir ein Präparat, das wir aus β -Piperonyl-acrylsäure und unterchloriger Säure folgendermaßen erhalten hatten:

19.2 g Piperonyl-acrylsäure wurden mit 6.9 g CO_3K_2 in 69 ccm Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt, ohne Rücksicht auf ausgeschiedenes

Kaliumsalz mit 200 ccm eiskalter, etwa 5-prozentiger Kaliumhypochloritlösung¹⁾ verrührt und danach durch langsames Einleiten von Kohlendioxyd die unterchlorige Säure allmählich in Freiheit gesetzt. Dabei fielen weiße Krystallflocken aus, die nach einiger Zeit abgesaugt und bei Winterkälte auf Ton abgepreßt wurden. Sie waren sehr leicht löslich in Alkohol, setzten sich daraus bei freiwilligem Verdunsten in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 29—30° und charakteristischem Geruch ab und erwiesen sich bei der Analyse als das gesuchte ω -Chlor-styrol.

0.2366 g Sbst.: 0.5103 g CO₂, 0.0770 g H₂O. — 0.2095 g Sbst.: 0.1652 g AgCl.

C₉H₇O₂Cl. Ber. C 59.18, H 3.87, Cl 19.42.

Gef. » 58.83, » 3.64, » 19.45.

Die Ausbeute daran betrug etwa 11 g = 60 % der Theorie. Sie wird sich durch Abänderung der Versuchsbedingungen oder ein grundsätzlich anderes Darstellungsverfahren vielleicht noch erheblich verbessern lassen. Ein Weiterarbeiten in dieser Richtung hatte indessen im Augenblick für uns kein Interesse.

9.1 g dieses ω -Chlorvinyl-brenzcatechin-methylenäthers lösten wir in etwa 40 ccm 90-prozentigen Alkohols, fügten 0.05 g Palladiumkolloid in einigen Tropfen Wasser dazu und schüttelten dann unter Atmosphärendruck mit abgemessenen Wasserstoffmengen. Bei der Temperatur des Arbeitsraumes (17°) hätten ungefähr 1180 ccm davon aufgenommen werden müssen. Die Absorption ging aber mit nicht merklich verminderter Geschwindigkeit über diesen Punkt hinaus weiter und kam erst, als fast das Doppelte des berechneten Volumens verbraucht war, allmählich zum Stillstand. Als wir nunmehr das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destillierten, ging nach dem Alkohol ein farbloses Öl über, das mit Äther gesammelt, über Chlorcalcium getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destilliert wurde. Es kochte fast vollständig bei 213°. Die betreffende Fraktion wog nach der Rektifikation 5.3 g; sie war chlorfrei und nach Eigenschaften und Zusammensetzung identisch mit dem Äthyl-brenzcatechin-methylenäther, den Klages und Eppelsheim aus dem zugehörigen Styrol durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewannen²⁾:

¹⁾ Aus 66 g technisch reinem Calciumhypochlorit mit 80 % der Theorie wirksamem Chlor, das uns von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron freundlichst zur Verfügung gestellt war, und 1000 ccm Wasser; nach eintägigem Stehen im Dunkeln wurden 150 g CO₃K₂ hinzugefügt und nach einigen Stunden vom CO₃Ca abfiltriert.

²⁾ B. 36, 3596 [1903].

0.2102 g Sbst.: 0.5525 g CO₂, 0.1264 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 71.95, H 6.71.

Gef. » 71.69, » 6.73.

2. *p*-Methoxy-äthyl-benzol, H₃CO.C₆H₄.CH₂.CH₃ aus ⁽⁴⁾
p-Methoxy-ω-chlor-styrol, H₃CO.C₆H₄.CH:CHCl. ⁽¹⁾

p-Methoxy-ω-chlorstyrol verschafften wir uns auf ganz dieselbe Weise wie die Piperonylverbindung, indem wir die Piperonylacrylsäure durch die äquivalente Menge (17.8 g) *p*-Methoxy-zimtsäure ersetzten. Es krystallisiert aus Alkohol oder Äther in farblosen Blättchen von ausgesprochenem Anisgeruch und schmilzt bei 34°; Ausbeute 9.5 g = 57 % der Theorie.

0.1938 g Sbst.: 0.4574 g CO₂, 0.0985 g H₂O. — 0.2600 g Sbst.: 0.2114 g AgCl.

C₉H₉OCl. Ber. C 64.09, H 5.38, Cl 21.04.

Gef. » 64.22, » 5.69, » 21.06.

4.2 g davon wurden, in 50 ccm 90-prozentigem Alkohol gelöst, wie vorhin mit 0.05 g Palladiumkolloid und Wasserstoff geschüttelt. Nach anderthalb Stunden waren etwa 1200 ccm davon absorbiert und der Stand des Sperrwassers in der Bürette konstant geworden. Das Reduktionsprodukt bildete nach dem Übertreiben mit Wasserdampf ein farbloses Öl, das bei 195—196° unter Atmosphärendruck kochte und sich dadurch wie durch seine sonstigen Eigenschaften als *p*-Methoxy-äthyl-benzol¹⁾ erwies. Wir erhielten davon 2.9 g = 85 % der Theorie.

Es schien uns nicht ganz ausgeschlossen, daß der Ersatz des Halogens durch Wasserstoff in irgend einer Weise durch den zum Lösen verwandten Alkohol begünstigt würde. Wir haben deshalb den Versuch mit 7.2 g Ausgangsmaterial in 20 ccm Aceton wiederholt. Die Reduktion war in diesem Fall erst nach 5 Stunden vollkommen beendet, lieferte aber im übrigen ganz dasselbe Ergebnis, nämlich 5.2 g *p*-Methoxy-äthyl-benzol.

3. Äthyl-benzol, C₆H₅.CH₂.CH₃, aus ω-Brom-styrol,
 C₆H₅.CH:CHBr.

Zunächst schüttelten wir 18 g ω-Brom-styrol in 90 ccm Alkohol mit 0.05 g in Wasser aufgeschwemmten Palladiumkolloids bis zum Aufhören der Wasserstoffabsorption und bliesen dann mit Wasserdampf ab. Das entstandene Äthyl-benzol ließ sich aus dem alko-

¹⁾ Siehe darüber z. B. Klages und Eppelsheim, l. c.

holhaltigen Destillat nicht ganz ohne Verluste abscheiden. Wir bekamen davon schließlich 6.4 g vom Sdp. 136—137°.

Einen zweiten Versuch setzten wir mit 6.1 g ω -Brom-styrol in gleicher Weise an, ließen ihn aber nur so lange im Gang, bis etwa 1 Mol. = 790 ccm Wasserstoff verbraucht war. Beim Destillieren des Reaktionsproduktes ging ein Teil bereits unterhalb 140° über, der stark halogenhaltige Rest erst bei erheblich höherer Temperatur ohne scharfen Haltepunkt. Der Vorlauf wog 1.1 g; er sott bei der Rektifikation von 136—137°, bestand also aus Äthyl-benzol.

B. Katalytische Reduktion der ω -Chlor-toluole.

1. Toluol, $C_6H_5.CH_3$, aus Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$.

12.6 g Benzylchlorid wurden mit der gleichen Menge Alkohol verdünnt, unter den wiederholt angegebenen Bedingungen mit Wasserstoff gesättigt und danach mit Wasserdampf übergeblasen. An der Oberfläche des Destillates sammelte sich schnell ein leicht bewegliches, farbloses Öl, das nach dem Abheben und Trocknen bei 111—112° kochte. Es war also Toluol (7 g) und konnte als solches auch mit Hilfe seines bei 70° schmelzenden 2.4-Dinitro-Derivates leicht identifiziert werden.

2. Toluol, $C_6H_5.CH_3$, und α -Stilben-dichlorid, $C_6H_5.CHCl.CHCl.C_6H_5$, aus Benzalchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$.

Als wir eine Mischung von 16 g Benzalchlorid (aus Benzaldehyd), 32 g 90-proz. Alkohol und 0.05 g Palladiumkolloid in 2 ccm Wasser bei Atmosphärendruck mit Wasserstoff behandelten, wurde er nur so langsam verbraucht, daß wir erst nach mehreren Tagen keine weitere Absorption mehr festzustellen vermochten. Trotzdem war auch nach dieser Zeit nur ein Teil des Ausgangsmaterials bis zu Toluol reduziert. Wir konnten es aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Anteil des Reaktionsgemisches durch wiederholte Destillation der bis 130° übergehenden Fraktion unschwer in annähernd reiner Form abscheiden und daraus leicht und in vorzüglicher Ausbeute 2.4-Dinitro-toluol gewinnen. Der höher siedende Rest bestand in der Hauptsache aus einem nicht ohne weiteres trennbaren Gemisch von Benzylchlorid und Benzaldehyd.

Bei der Wasserdampf-Destillation war im Kolben ein geringer Rückstand geblieben, der abfiltriert und durch Lösen in siedendem Alkohol von beigemengtem Pd befreit wurde. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung 0.6 g langer, farbloser Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 192—193° schmolzen und der Formel C_7H_6Cl entsprechend zusammengesetzt waren.

0.1426 g Sbst.: 0.3511 g CO_2 , 0.0603 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 66.93, H 4.82.

Gef. » 67.19, » 4.74.

Es lag also in ihnen das bereits wiederholt beschriebene α -Stilben-dichlorid vor.

3. Tolan-tetrachlorid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CCl}_2.\text{CCl}_2.\text{C}_6\text{H}_5$, aus Benzotrichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CCl}_3$.

Wie Benzalchlorid wird auch Benzotrichlorid bei der katalytischen Reduktion nach Paal nur sehr langsam angegriffen, aber schließlich fast vollständig in Tolantetrachlorid übergeführt, das sich in fester Form aus der Lösung abscheidet. Wir reinigten es durch Destillation unter vermindertem Druck und Umkrystallisieren des Destillates aus Eisessig und bekamen es so in derben, weißen Krystallen vom Schmp. $162-163^\circ$. Ausbeute aus 19.5 g Benzotrichlorid etwa 12 g.

0.1733 g Sbst.: 0.3329 g CO_2 , 0.0544 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$. Ber. C 52.52, H 3.15.

Gef. » 52.39, » 3.51.

Die Mutterlauge vom rohen Tolantetrachlorid — wir hatten für den Versuch das Ausgangsmaterial mit 50 ccm Alkohol verdünnt — arbeiteten wir wie üblich auf, fanden aber darin nur eine kleine Menge Benzotrichlorid, das der Reduktion entgangen war.

Tolantetrachlorid entsteht, wie wir bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur feststellten, verhältnismäßig leicht unter den verschiedensten Bedingungen aus Benzotrichlorid. Wir glaubten deshalb durch besondere Versuche ausdrücklich nachweisen zu müssen, daß seine Bildung in unserm Fall ausschließlich auf katalytische Reduktion zurückzuführen ist, und haben dazu eine Lösung von Benzotrichlorid in der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Alkohol

a) 2 Tage lang mit 0.05 g Pd-Kolloid, aber ohne Durchleiten von Wasserstoff, auf der Maschine geschüttelt;

b) 2 Tage lang am Steigrohr auf dem Wasserbade gekocht.

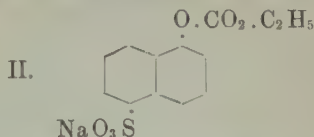
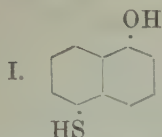
Sie wurde beide Male völlig frei von Tolantetrachlorid zurückgewonnen.

58. H. Rennert†: Über 1-Naphthol-5-mercaptan¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. März 1915.)

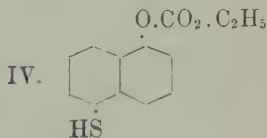
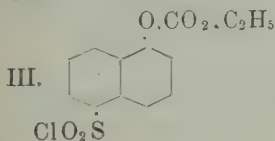
Die Untersuchung des 1,5-Naphthol-mercaptans (I), welches aus dem 1-Carbäthoxy-naphthol-sulfonsaurem Natrium (II)



leicht dargestellt werden kann, ist in der Voraussetzung unternommen worden, daß verschiedene seiner Derivate noch wie α -Naphthol reagieren würden, so namentlich die Alkylsulfide und deren Sulf-oxide und Sulfone. Bei der Einwirkung von Chlor auf derartige Verbindungen wurde die Bildung von Ketochloriden erwartet, die ähnliche Umwandlungen zeigen konnten, wie sie bei den Ketochloriden des α -Naphthols beobachtet worden sind²⁾. Eine Reihe interessanter Schwefelverbindungen wäre so leicht zugänglich geworden.

Diese Voraussetzung ist leider nicht eingetroffen; soweit die betreffenden Verbindungen untersucht werden konnten, hat sich ergeben, daß sie, ähnlich wie die Derivate des 1,4-Naphthol-mercaptans³⁾ unter dem Einfluß von Chlor in unkrystallisierbare, nicht zu definierende Produkte übergehen. Ein bemerkenswertes ganz unerwartetes Resultat ist dagegen mit den Carbäthoxyderivaten erhalten worden; das Mercaptan (IV) sowie dessen Benzylverbindung (IX) spalten bei der Einwirkung von Chlor den Schwefel ab und gehen in Chlorderivate des Carbäthoxy-naphthols über (vergl. unten).

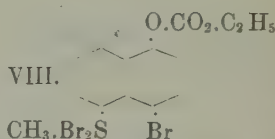
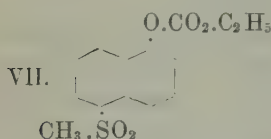
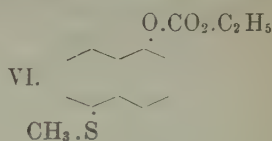
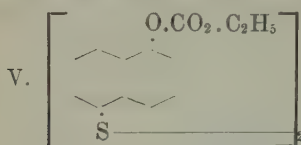
Zur Darstellung des 1,5-Naphthol-mercaptans (I) wird das carbäthoxy-naphthol-sulfonsaure Salz (II) in das Sulfochlorid (III) übergeführt, dieses zum Carbäthoxy-mercaptan (IV) reduziert und letzteres verseift.



¹⁾ Heinrich Rennert ist als Kriegsfreiwilliger im Kampfe für das Vaterland am 18. Oktober 1914 vor Iwangorod gefallen; er hat seine Dissertationsarbeit nicht mehr abschließen können. Die obige Mitteilung ist ein Auszug aus seinem Arbeitsjournal. Th. Zincke.

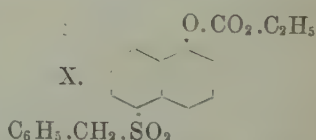
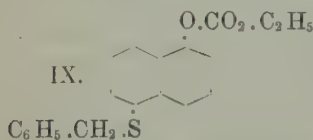
²⁾ B. 21, 1030 [1888]. ³⁾ B. 48, 120 [1915].

Aus dem Carbäthoxy-mercaptan sind verschiedene Derivate nach bekannten Methoden dargestellt, so das Disulfid (V), weiter das Methyl-sulfid (VI) und aus diesem das Sulfon (VII) und ein gebromtes Perbromid, dem Formel VIII zukommen dürfte.

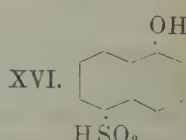
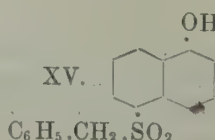
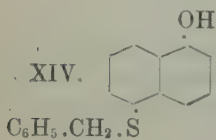
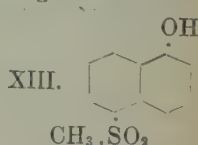
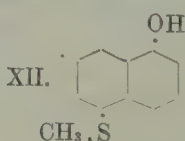
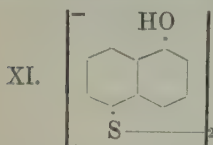


Durch Behandeln mit Wasser geht das Perbromid (VIII) in das entsprechende gebromte Sulfoxyd über. Das Sulfoxyd selbst fehlt noch, es hat sich hier ebensowenig wie in der 1.4-Reihe¹⁾ durch Oxydation des Methyl-sulfids (VI) mit Wasserstoffsulfoxyd erhalten lassen, immer entstand das Sulfon (VII).

Leicht darstellbar ist auch das 1-Carbäthoxy-naphthol-5-benzylsulfid (IX); bei der Oxydation mit Wasserstoffsulfoxyd liefert es das zugehörige Sulfon (X). Das Sulfoxyd konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.



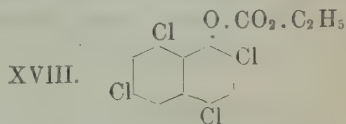
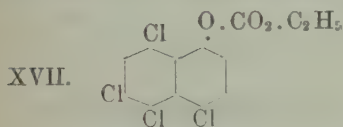
Die Carbäthoxyderivate lassen sich mit Alkali leicht verseifen und in die entsprechenden Derivate des 1.5-Naphthol-mercaptans überführen; dargestellt sind die Verbindungen XI bis XV.



¹⁾ B. 48, 120 [1915].

Auch die 1.5-Naphthol-sulfinsäure (XVI) hat sich aus dem Carbäthoxy-sulfochlorid (III) leicht darstellen lassen; ihr Methyläther ist identisch mit dem erwähnten Naphthol-methylsulfon (XIII); die Überführung der Sulfinsäure in das zugehörige 1.5-Naphthol-schwefelbromid mit Hilfe von Bromwasserstoff ist leider nicht gelungen.

Erfolglos waren auch die Versuche, aus dem Carbäthoxybenzylsulfid (IX) durch Einwirkung von Chlor das dem Bromid entsprechende Chlorid zu gewinnen. Es tritt hier, wie schon eingangs erwähnt wurde, eine weitergehende Zersetzung ein, man erhält eine schwefelfreie Verbindung, welche der Formel $C_{13}H_7O_3Cl_5$ entspricht. Der Schwefel spaltet sich als Chlorschwefel ab, während die Benzylgruppe in Benzyl- bzw. Benzalchlorid übergeht. Die Verbindung $C_{13}H_7O_3Cl_5$ bildet sich auch, wie zu erwarten war, aus dem Carbäthoxy-mercaptan (IV) bei der Einwirkung von Chlor. Ihrer Herkunft nach kann sie nur ein Derivat des Carbäthoxy-naphthols sein, am wahrscheinlichsten erscheint vorläufig Formel XVII:



Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Beständigkeit des Chlorderivats gegen reduzierende Einflüsse; es wird in Eisessiglösung weder durch Zinnchlorür noch durch Jodkalium verändert. Andererseits läßt es sich aber durch Alkali zersetzen; es wird nicht nur die Carbäthoxygruppe eliminiert, sondern es tritt auch Chlor aus; wie es scheint, werden 2 Atome Chlor durch 2 OH-Gruppen ersetzt.

Um diese Verhältnisse aufzuklären, wurden Versuche mit dem leicht zugänglichen Carbäthoxy- α -naphthol begonnen. Bei erschöpfender Chlorierung erhält man in der Tat aus dem Naphtholderivat eine Verbindung, welche der oben erwähnten nahe zu stehen scheint; sie enthält 1 Atom Chlor weniger, was verständlich ist. Wahrscheinlich wird das an Stelle 5 stehende Wasserstoffatom durch Chlor nicht ersetzt, während bei der Abspaltung von SH oder $S.CH_2.C_6H_5$ hier Chlor eintritt. Somit würde Formel XVIII in Betracht kommen können.

Gegen Zinnchlorür ist auch diese Verbindung beständig, Alkali greift sie an, es tritt Verseifung und gleichzeitig Abspaltung von scheinbar einem Atom Chlor ein. Das Verseifungsprodukt gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure einen chinonartigen Körper, der ein gut krystallisierendes dunkelrotes Anilid liefert,

woraus man wohl schließen darf, daß in dem Produkt noch ein Naphthalinderivat vorliegt und nicht etwa Spaltung eingetreten ist. Analysen dieser Verbindungen sind nicht ausgeführt worden.

Experimenteller Teil.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-sulfonsaures Natrium (Formel II).

Die Verbindung läßt sich in ausreichender Reinheit aus dem technischen 1.5-naphtholsulfonsaurem Natrium darstellen, wenn man die färbenden Verunreinigungen mit Hilfe von Schwefelblei entfernt.

Man löst 100 g des technischen Salzes in 1 l Wasser, setzt 20 ccm $\frac{1}{1}$ n-Bleiacetatlösung zu und dann 20 ccm n Natriumsulfidlösung, schüttelt gut durch und filtriert nach dem Absetzen des Niederschlages. Das Filtrat wird mit 20 g Ätznatron versetzt und unter starkem Schütteln nach und nach 40–45 g Chlorkohlensäureester zugesetzt. Die Reaktion tritt rasch ein, ist sie beendet, so wird der entstandene Ester abgesaugt und aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Fast farblose Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, in Alkohol fast unlöslich.

0.2729 g Sbst.: 0.0599 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SNa}$. Ber. Na 7.23. Gef. Na 7.11.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-sulfochlorid (Formel III).

Man verrührt in einer Porzellanschale 50 g des sulfonsauren Salzes mit 60 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid; die Einwirkung stellt sich bald ein und unter starker Erwärmung verflüssigt sich die Masse. Man läßt unter Umrühren erkalten, setzt zur Zersetzung der Phosphorchloride ausreichend Eis zu, saugt ab und trocknet über Schwefelsäure. Ausbeute bis 90 % der berechneten. Zur Reinigung wird aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 79°, leicht löslich in Eisessig und in Benzol, schwerer löslich in Benzin.

0.2004 g Sbst.: 0.1498 g BaSO_4 . — 0.1526 g Sbst.: 0.0678 g AgCl .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{SCl}$ Ber. S 10.19, Cl 11.27.

Gef. » 10.02, » 10.98.

Alkali zersetzt das Chlorid leicht unter Rückbildung der Sulfonsäure, gegen Salzsäure ist es dagegen sehr beständig.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-sulfanilid.

Das Sulfochlorid wird mit 5 Tln, Eisessig und 1 Tl. Anilin kurze Zeit gekocht, die Lösung erkalten gelassen, verdünnte Salzsäure zugesetzt und das sich ausscheidende Anilid nach dem Erstarren aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Farblose bei 129° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzin.

0.1835 g Sbst.: 0.1147 g BaSO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{SN}$. Ber. S 8.64. Gef. S 8.58.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-mercaptan (Formel IV).

50 g Zinkstaub werden in 200 cem Alkohol gut verteilt, nach und nach 50 g Sulfochlorid zugesetzt und dann unter kräftigem Schütteln in kleinen Mengen allmählich 100 cem konzentrierte Salzsäure zugefügt; wird die Einwirkung zu heftig, so muß etwas gekühlt werden. Ist alle Salzsäure eingetragen, so wird zur Beendigung der Reaktion am umgekehrten Kühler auf dem Wasserbad erhitzt, wenn nötig unter Zusatz von etwas Alkohol und kleinen Mengen von Zinkstaub und Salzsäure. Sobald eine mit Wasser ausgefällte Probe sich klar in Alkali löst, filtriert man in salzsäurehaltiges Eiswasser und wäscht den Zinkstaub mit heißem Alkohol aus. Das Mercaptan scheidet sich krystallinisch ab, man läßt längere Zeit stehen, saugt ab, trocknet und krystallisiert aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Ausbeute 50–60% der berechneten.

Farblose Krystallkrusten vom Schmp. $41\text{--}42^{\circ}$, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig; schwerer löst es sich in Benzin. An der Luft ist es sehr beständig, die alkalische Lösung oxydiert sich aber rasch.

0.2010 g Sbst.: 0.1899 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 12.92. Gef. S 12.49.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Lange, weiße, seidenartige Nadeln vom Schmp. 86° ; leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0.1188 g Sbst.: 0.0943 g BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$. Ber. S 11.95. Gef. S 10.91.

1.1'-Carbäthoxy-naphthol-5.5'-disulfid (Formel V).

Man löst das Carbäthoxymercaptan in Alkohol, erwärmt auf dem Wasserbade und setzt so lange konzentrierte Eisenchloridlösung zu, als diese noch verbraucht wird, läßt erkalten, verdünnt mit Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene Disulfid nach dem Trocknen aus Benzin um.

Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 87° , in Alkohol und Eisessig leicht löslich, weniger in Benzin.

0.1381 g Sbst.: 0.1332 g BaSO_4 .

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}_2$. Ber. S 12.98. Gef. S 13.21.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-methylsulfid (Formel VI).

Man löst das Carbäthoxymercaptan in 5 Tln. Alkohol, setzt 10 Tle. 2*n*-Sodalösung und 0.5 Tle. Methylsulfat zu und schüttelt dauernd. Das

Methylsulfid scheidet sich ab, es wird abgesaugt und aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 79°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, weniger in Benzin.

0.1648 g Sbst.: 0.1454 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₃S. Ber. S 12.23. Gef. S 12.12.

Die Einwirkung von Chlor führt sowohl in Eisessig- wie auch in Chloroform-Lösung zu schmierigen Produkten, aus denen auch durch Verseifung keine krystallisierbaren Substanzen gewonnen werden konnten.

Einwirkung von Brom. Überführung in ein Bromperbromid und in ein Bromsulfoxyd. Bei der Einwirkung von Brom tritt zunächst Substitution, dann Addition ein; man erhält ein Carbäthoxy-brom-naphthol-methylsulfid-perbromid, dem wahrscheinlich Formel VIII zukommt.

Man verteilt 1 Tl. Methylsulfid in 5 Tln. Eisessig und setzt Brom in geringem Überschuß zu; unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff tritt Lösung ein, und beim Erkalten scheidet sich das Perbromid in schönen, rotbraunen Nadeln aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig Eisessig, dann mit Benzin aus und preßt auf Ton ab. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 103°. Die Verbindung ist leicht veränderlich und hat bei der Analyse nur annähernde Zahlen ergeben.

0.1188 g Sbst.: 22.86 ccm $\frac{1}{50}n$ -Thiosulfat. — 0.1234 g Sbst.: 0.1322 g AgBr.

C₁₄H₁₃O₃SBr₃. Ber. Br₂ 31.92, Br₃ 47.89.

Gef. » 30.75, » 45.59.

Durch Wasser wird das Perbromid zersetzt und in das entsprechende Sulfoxyd übergeführt. Man verreibt das Perbromid gut mit kaltem Wasser und erwärmt unter Umrühren auf dem Wasserbade, bis die rotbraune Farbe verschwunden ist, saugt ab und krystallisiert aus Benzin um.

Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 119—120°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Benzin.

0.1221 g Sbst.: 0.0842 g BaSO₄. — 0.2208 g Sbst.: 0.1198 g AgBr.

C₁₄H₁₃O₄SBr. Ber. S 9.37, Br 23.38.

Gef. » 9.47, » 23.09.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-methylsulfon (Formel VII).

Man verteilt 1 Tl. des Carbäthoxy-methylsulfids in 5 Tln. Eisessig, setzt Perhydrol im Überschuß zu und erwärmt auf dem Wasserbade; unter schwacher Dunkelfärbung tritt Lösung ein. Man setzt das Erhitzen einige Zeit fort, läßt dann erkalten, fällt mit Wasser aus und krystallisiert das Sulfon aus Benzol-Benzin um.

Glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 94—95°; in Alkohol, Benzol, Eisessig ziemlich löslich, weniger in Benzin.

0.1335 g Sbst.: 0.1043 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$. Ber. S 10.87. Gef. S 10.75.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-benzylsulfid (Formel IX).

10 g Carbäthoxymercaptan werden in der Kälte in Alkohol gelöst, 100 ccm *n*-Sodalösung zugesetzt und die Mischung andauernd mit 6 g Benzylchlorid geschüttelt. Nach beendeter Einwirkung wird der Benzyläther abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Farblose Blättchen vom Schmp. 136—137°; in Benzol und Eisessig ziemlich löslich, schwerer in Alkohol, wenig löslich in Benzin.

0.1489 g Sbst.: 0.1050 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$. Ber. S 9.48. Gef. S 9.68.

Einwirkung von Chlor. Läßt man Chlor auf die Benzylverbindung in Eisessiglösung unter guter Kühlung einwirken, so erhält man in verhältnismäßig guter Ausbeute das oben beschriebene Carbäthoxy-sulfochlorid vom Schmp. 79° (Formel III). Die Benzylgruppe wird in Form von Benzylchlorid bezw. Benzalchlorid abgespalten.

In ganz anderer Weise verläuft die Reaktion in Chloroformlösung; unter Abspaltung der Schwefelgruppe entsteht ein gechlorter Carbäthoxy-naphtholäther, der sich auch durch Chlorieren des Carbäthoxymercaptans darstellen läßt (vergl. unten).

1-Carbäthoxy-naphthol-5-benzylsulfon (Formel X).

In essigsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellt; die Oxydation erfolgt leicht; sie tritt auch in der Kälte ein und geht immer über das Sulfoxyd hinaus.

Man verteilt das Benzylsulfid in 5—6 Tln. Eisessig, setzt Perhydrol im Überschuß zu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade oder läßt unter öfterem Umschütteln 3—4 Tage in der Kälte stehen. Das Sulfid geht in Lösung, und ein Teil des Sulfons scheidet sich aus; man setzt Wasser zu, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um.

Feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 130°, in Eisessig und Benzol ziemlich löslich, weniger in Alkohol, sehr schwer in Benzin.

0.1619 g Sbst.: 0.1036 g BaSO_4 . — 0.1541 g Sbst. (in der Kälte dargestellt): 0.0988 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$. Ber. S 8.66. Gef. S 8.78, 8.80.

1-Naphthol-5-mercaptan (Formel I).

Das oben beschriebene Carbäthoxymercaptan wird unter Zusatz von etwas Natriumsulfid kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge gekocht, die Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt, das abgeschiedene Mercaptan

abgesaugt und aus Benzol-Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 131—132°, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. Die alkalische Lösung oxydiert sich leicht an der Luft.

0.1330 g Sbst.: 0.1739 g BaSO₄.

C₁₀H₈OS. Ber. S 18.21. Gef. S 18.00.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, spießige Nadeln vom Schmp. 149—150°, in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich.

0.1308 g Sbst.: 0.1186 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂O₃S. Ber. S 12.33. Gef. S 12.45.

1.1'-Naphthol-5.5'-disulfid (Formel XI).

Aus der Carbäthoxyverbindung durch Verseifen in alkoholischer Lösung dargestellt und aus wenig Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 212°, in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich, in Benzin schwer löslich. Alkali löst ohne Veränderung.

0.1632 g Sbst.: 0.2162 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄O₂S₂. Ber. S 18.31. Gef. S 18.20.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 154°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

1-Naphthol-5-methylsulfid (Formel XII).

Aus der Carbäthoxyverbindung durch Verseifen mit alkoholischem Alkali dargestellt.

Das Sulfid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weißen Blättchen, aus Benzol-Benzin in wasserhellen Nadeln. Schmp. 154—155°. In Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzin.

0.1409 g Sbst.: 0.1690 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀OS. Ber. S 16.87. Gef. S 16.68.

Die Einwirkung von Chlor wurde in Chloroform und in Eisessig-Lösung vorgenommen; im ersten Fall wurden braune, amorphe Produkte erhalten, welche auch durch Reduktion nicht in krystallisierbare Körper übergeführt werden konnten. Im zweiten Fall entstanden braune, schmierige Substanzen.

Auch durch Oxydationsmittel ließen sich aus dem Methylsulfid keine gut charakterisierten Verbindungen erhalten.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine Nadelchen vom Schmp. 77–78°, leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol.

0.1501 g Sbst.: 0.1504 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂O₂S. Ber. S 13.81. Gef. S 13.76.

Methylverbindung. Kann sowohl aus dem Naphtholmercaptan, als auch aus dem Carbäthoxymercaptan dargestellt werden. Man löst die Mercaptane in ausreichend *n*-Natronlauge, setzt Dimethylsulfat in geringem Überschuß zu und schüttelt andauernd gut durch. Der abgeschiedene Methyläther wird abgesaugt und aus wenig Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Silberglänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 134°, in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich.

0.1264 g Sbst.: 0.1404 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂OS. Ber. S 15.78. Gef. S 15.29.

1-Naphthol-5-methylsulfon (Formel XIII).

Die entsprechende Carbäthoxyverbindung wird, in wenig Alkohol gelöst, mit Natronlauge verseift, die Lösung mit Wasser verdünnt, stark mit Salzsäure angesäuert, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und der Rückstand aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Weißer Nadeln vom Schmp. 163°, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Wasser.

0.1498 g Sbst.: 0.1592 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀O₃S. Ber. S 14.43. Gef. S 14.59.

Das Methylsulfon ist identisch mit dem Methyläther der unten beschriebenen Sulfinsäure.

1-Naphthol-5-benzylsulfid (Formel XIV).

Man kocht das Carbäthoxybenzylsulfid in alkoholischer Lösung solange mit Alkali, bis vollständige Verseifung eingetreten ist, verdünnt mit Wasser, fällt mit Salzsäure aus und krystallisiert aus Benzol-Benzin unter Zusatz von Tierkohle aus.

Feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 130°, in Alkohol, Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

0.1311 g Sbst.: 0.1142 g BaSO₄.

C₁₇H₁₄OS. Ber. S 12.05. Gef. S 11.96.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Glänzende Blättchen vom Schmp. 157°, in Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol.

0.1503 g Sbst.: 0.1160 g BaSO₄.

C₁₉H₁₆O₂S. Ber. S 10.41. Gef. S 10.60.

1 Naphthol-5-benzylsulfon (Formel XV).

Aus dem Carbäthoxysulfon durch Verseifen dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 234° , in Eisessig und in Alkohol in der Wärme ziemlich löslich, weniger in der Kälte.

0.1507 g Sbst.: 0.1172 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 10.76. Gef. S 10.68.

Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) wirkt nitrierend auf das Sulfon. Die Überführung in ein Chinon ist nicht gelungen. Durch Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung geht das Sulfon anscheinend in ein Ketochlorid über; näher untersucht ist die Verbindung noch nicht.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 118° . Löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig.

0.1596 g Sbst.: 0.1099 g BaSO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$. Ber. S 9.43. Gef. S 9.52.

1-Naphthol-5-sulfinsäure (Formel XVI).

10 g Carbäthoxy-naphthol-sulfochlorid werden mit 5.5 g Natriumbicarbonat innig gemischt und diese Mischung nach und nach in eine Lösung von 10 g krystallisiertem Natriumsulfid in 50 g Wasser eingetragen, die man langsam auf $50-60^{\circ}$ erwärmt. Unter Gelbfärbung und regelmäßiger Entwicklung von Kohlendioxyd geht das Sulfochlorid in Lösung. Nach weiteren $\frac{3}{4}$ Stunden ist alles gelöst, man läßt erkalten und fällt die Sulfinsäure mit Salzsäure aus. Ausbeute 80 % der berechneten Menge. Zur Reinigung löst man in Äther, setzt Benzin zu und läßt auskrystallisieren.

Farblose, kleine Krystalle, welche sich oberhalb 120° unter Schwärzung zersetzen, löslich in Alkohol, Äther und Wasser, wenig löslich in Benzin.

0.1657 g Sbst.: 0.1843 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 15.41. Gef. S 15.27.

Die Darstellung des 1-Naphthol-5-schwefelbromids aus der Sulfinsäure durch Einwirkung von Bromwasserstoff ist nicht gelungen, der Hauptsache nach scheint das oben beschriebene Disulfid (Formel XI) zu entstehen.

Methyläther. Aus dem Silbersalz der Säure durch Einwirkung von Jodmethyl dargestellt. Der Äther ist identisch mit dem oben beschriebenen 1-Naphthol-5-methylsulfon.

0.1170 g Sbst.: 0.1251 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 14.43. Gef. S 14.67.

Dimethyläther. In alkalischer Lösung durch Schütteln mit Dimethylsulfat dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Seide

glänzende, dünne Nadeln vom Schmp. 98° , leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Benzin.

0.1531 g Sbst.: 0.1521 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 13.58. Gef. S 13.64.

Einwirkung von Chlor auf 1-Carbäthoxy-naphthol-5-benzylsulfid und auf 1-Carbäthoxy-naphthol-5-mercaptan.

Beide Verbindungen liefern bei erschöpfender Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung dasselbe Produkt, ein gechlortes Carbäthoxy-naphthol, dem wahrscheinlich Formel XVII zukommt (vergl. die Einleitung).

Man verteilt 2 g des Benzylsulfids bzw. des Mercaptans in 10 ccm Chloroform, kühlt mit einer Kältemischung (Kochsalz und Eis) gut ab, sättigt mit Chlor und dunstet nach kurzem Stehen im luftverdünnten Raum bei gewöhnlicher Temperatur ab. Der krystallinische Rückstand wird mit kaltem Methylalkohol angerieben, abgesaugt, auf Ton gut abgepreßt und aus Benzin umkrystallisiert.

Weiß, lange Nadeln vom Schmp. $129\text{--}130^{\circ}$, leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger löslich in Benzin.

I. 0.1613 g Sbst.: 0.3001 g AgCl . — II. 0.1346 g Sbst.: 0.2489 g AgCl .

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_5$. Ber. Cl 45.65. Gef. Cl 46.00, 45.72.

I. aus dem Benzylsulfid, II. aus dem Mercaptan dargestellt.

Die Verbindung ist schwefelfrei, sie verhält sich wie ein Chlorsubstitutionsprodukt des Carbäthoxy-naphthols, nicht wie ein Chloradditionsprodukt; sie macht in Eisessiglösung aus Jodkalium kein Jod frei und wird von Zinnchlorür nicht verändert; auch Anilin ist ohne Einwirkung. Alkali wirkt verseifend, die Carbäthoxygruppe wird abgespalten, gleichzeitig tritt auch Chlor aus, wahrscheinlich unter Ersatz durch OH. Eine Abspaltung der Carbäthoxygruppe mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure oder alkoholischer Salzsäure gelang leider nicht.

Verseifung der Chlorverbindung durch Alkali. 1 g des Chlorderivates wird in 15 ccm heißem Alkohol gelöst, die Lösung unter Umschütteln erkalten gelassen, mit Eis gekühlt, nach und nach 3 ccm 30-proz. Kalilauge zugesetzt und tüchtig geschüttelt. Es tritt vollständige Lösung ein und sobald eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, verdünnt man mit dem doppelten Volumen Wasser und gießt in überschüssige, verdünnte Salzsäure. Zur Reinigung wird das abgesaugte und getrocknete Produkt aus Benzin umkrystallisiert.

Weißer Nadeln vom Schmp. 172° , in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzin schwer löslich.

Die Analyse hat Zahlen ergeben, die dafür sprechen, daß neben der Carbäthoxygruppe noch 2 Atome Chlor durch Hydroxyl ersetzt worden sind. ($C_{10}H_5O_3Cl_3$. Ber. Cl 38.07. Gef. Cl 38.17)¹⁾.

59. August Albert: Über Thioamide.

[Aus dem Chemisch-techn. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule in München.]

(Eingegangen am 12. März 1915.)

Die schwefelhaltigen Analoga der Säureamide, die Thioamide ($R \cdot C(:S) \cdot NH_2$) entstehen durch Schwefelwasserstoff-Anlagerung an Säurenitrile. Während solche Schwefelwasserstoff-Anlagerungsprodukte an Säurenitrile seit einer Reihe von Jahren bekannt sind²⁾, sind Thioamide aus Oxysäurenitrilen bisher noch nicht beschrieben.

α -Oxy-säurenitrile sind durch Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone leicht zu erhalten. Schützt man die durch Blausäure-Anlagerung mitentstandene Hydroxylgruppe durch einen Säurerest, beispielsweise durch eine Acetyl- oder Benzoylgruppe gegen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, so addiert sich der Schwefelwasserstoff in glatter Reaktion an die ungesättigte Nitrilgruppe an, und man erhält aus Cyanhydrinen von Aldehyden Thioamide folgender Konstitution: $R \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)C(:S) \cdot NH_2$, wobei R aliphatischer oder aromatischer Natur sein kann³⁾. Der Schwefelwasserstoff lagert sich an acylierte α -Oxy-säurenitrile, bei Anwendung von alkoholischem Schwefelammonium als Schwefelwasserstoff abspaltendes Mittel meist schon in der Kälte an. Enthalten jedoch die Oxynitrile gegen Schwe-

¹⁾ Da das aus den beiden Schwefelverbindungen erhaltene Chlorprodukt augenscheinlich ein Derivat des α -Carbäthoxy-naphthols ist, so ist auch dieses der Einwirkung von Chlor unterworfen. Bei erschöpfender Chlorierung in Chloroformlösung (Kältemischung) liefert das α -Carbäthoxy-naphthol tatsächlich eine Verbindung, welche der oben beschriebenen ähnlich ist, sie krystallisiert in Blättchen, schmilzt bei $126-127^{\circ}$ und entspricht der Formel $C_{13}H_8O_3Cl_4$. (Ber. C 44.09, H 2.28, Cl 40.08. Gef. C 43.51, H. 3.57, Cl 39.36, 39.77). Beim Behandeln mit Alkali wird außer der Carbäthoxygruppe auch Chlor abgespalten; das Verseifungsprodukt läßt sich in Eisessiglösung durch Salpetersäure und durch Chromsäure zu einem dunkelgelben Chinon oxydieren, das ein in schönen, dunkelroten Nadeln krystallisierendes Anilid (Schmp. 209°) liefert (vergl. auch die Einleitung).

²⁾ Vergl. beispielsweise B. **11**, 340 [1878]; A. **192**, 46; B. **23**, 158 [1890].

³⁾ Verg. D. R.-P. 259502 [1911].

felammonium empfindliche Gruppen, beispielsweise eine Nitrogruppe, so arbeitet man besser mit Thioessigsäure oder mit thioessigsäurem Ammonium. Die meisten der so dargestellten Thioamide zeigen mit Benzophenonchlorid die für die Thioamide charakteristische blaue Farbreaktion.

α-[Acetyl-oxy]-isobuttersäure-thioamid,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CS}.\text{NH}_2$.

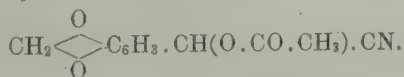
4 g acetyliertes Aceton-cyanhydrin (aus Aceton-cyanhydrin und Acetylchlorid¹⁾, Sdp. 180—181° bei 715 mm) werden in 12 ccm Benzol gelöst und die gut eisgekühlte Lösung mit 4 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak versetzt. Unter Eiskühlung wird ein trockner Schwefelwasserstoffstrom in die Lösung geleitet, wobei sich schneeweiße Krystalle von Ammoniumsulfhydrat ausscheiden. Sobald die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, schüttelt man das gut verschlossene Gefäß bei guter Kühlung einige Stunden und läßt an einem kühlen Ort über Nacht stehen. Die meist klare schwachgelbe Lösung hat mitunter schon geringe Mengen des Thioamids in großen prismatischen farblosen Tafeln ausgeschieden. Beim Oeffnen des Gefäßes ist deutlich Mercaptangeruch wahrnehmbar. Die Lösung hinterläßt beim Verdunsten des Benzols das Thioamid in farblosen krystallinischen Blättern. Ausbeute 2.6 g, das sind 50% der Theorie. Der Rest ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, das stark die Benzophenonreaktion zeigt. Mit seiner Aufklärung bin ich noch beschäftigt. Aus Benzol krystallisiert schmilzt das Produkt bei 123°. In heißem Wasser ist das Thioamid löslich und fällt beim Abkühlen krystallisiert wieder aus.

0.1365 g Sbst.: 0.2239 g CO_2 , 0.0806 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. C 44.72, H 6.83.

Gef. » 44.74, » 6.61.

3.4-Methylendioxy-acetyl-mandelsäurenitril,



Das 3.4-Methylendioxy-mandelsäurenitril wurde bisher über die Bisulfitverbindung des Aldehyds²⁾ dargestellt. Es läßt sich aber bequemer aus dem Aldehyd direkt mit naszierender Blausäure herstellen:

20 g Cyankalium werden mit 30 g Piperonal in einer Reibschale innig verrieben. Man gibt dieses Gemisch in einen geräumigen Kolben, übergießt

¹⁾ C. 1898 II, 661.

²⁾ Soc. 95, 552 [1909]; C. 1909, I, 1927.

es mit 40 ccm Wasser und läßt unter tüchtigem Rühren und guter Eiskühlung 30 ccm konzentrierte Salzsäure zutropfen. Das Piperonal macht einem gelbgefärbten Öle Platz. Es ist das Methylendioxy-mandelsäurenitril. Man führt es ohne weitere Reinigung in die Acetylverbindung über, indem man das Öl in der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid löst und die Lösung mit etwa 7 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abdestillieren des Essigsäureanhydrids im Vakuum hinterbleibt die Acetylverbindung als ein öliges, bald krystallinisch erstarrendes Produkt. Es ist in Benzol leicht, in Ligroin unlöslich. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in prismatischen Tafelchen. Schmp. 71°. Die Ausbeute beträgt 85 % auf Piperonal bezogen.

0.1666 g Sbst.: 0.3680 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1360 g Sbst.: 8.2 ccm N (16°, 726 mm).

C₁₁H₉O₄N. Ber. C 60.27, H 4.11, N 6.41.

Gef. » 60.25, » 4.20, » 6.68.

3.4-Methylen-dioxy-acetyl-mandelsäure-thioamid,



dargestellt nach der oben beschriebenen Methode, krystallisiert aus Alkohol in spitzen Nadeln vom Schmp. 145°, unlöslich in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin. Ausbeute 87 % bezogen auf acetyliertes Nitril.

0.1360 g Sbst.: 0.2588 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₄NS. Ber. C 52.17, H 4.34.

Gef. » 51.90, » 4.36.

Acetyl-mandelsäure-thioamid, C₆H₅·CH(O·CO·CH₃)CS·NH₂, aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff: Schmp. 105°.

33.37 mg Sbst.: 70.3 mg CO₂, 15.4 mg H₂O.

C₁₀H₁₁O₂NS. Ber. C 57.42, H 5.26.

Gef. » 57.46, » 5.16.

o-Nitro-acetyl-mandelsäure-thioamid,



2 g o-Nitro-acetyl-mandelsäurenitril¹⁾ werden in 20 ccm Benzol gelöst und 1.5 ccm Thio-essigsäure zugegeben, am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Thioamid in

¹⁾ B. 37, 918 [1904]; 39, 2336 [1906]. Über einige neue Darstellungsweisen von Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen und deren Derivate hoffe ich in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift Näheres zu berichten. (Vergl. meine Habilitationsschrift.)

farblosen Krystallen aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch beträchtliche Mengen des Thioamids, nach Zugabe von Thioessigsäure und abermaligem 2-stündigem Kochen. Aus Alkohol breite Tafeln vom Schmp. 145°.

0.1558 g Sbst.: 0.2692 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1238 g Sbst.: 13.1 ccm N (25°, 714 mm).

C₁₀H₁₀O₄N₂S. Ber. C 47.24, H 3.97, N 11.02.

Gef. » 47.12, » 4.13, » 11.02.

Zur Darstellung des letztgenannten Produktes verfährt man aber besser folgendermaßen: 2 g *o*-Nitro-acetyl- oder -benzoyl-mandelsäurenitril werden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 3.5 ccm bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaks versetzt. Unter Kühlung und gutem Schütteln wird 3 Minuten lang ein trockner Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, wobei sich Ammoniumsulfide ausscheiden. Nun werden 3.5 ccm Thioessigsäure zugegeben und das Gefäß gut verschlossen an einem kühlen Ort stehen gelassen. Die Ausscheidung von Ammoniumsulfid hat sich nach Zugabe von Thioessigsäure sofort gelöst und ein Öl hat sich ausgeschieden. Nach 1/2-stündigem Stehen fallen weiße krystallinische Teile aus, die mit der Zeit das ganze Gefäß ausfüllen. Nach 24-stündigem Stehen saugt man ab und trocknet auf Ton. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Fällen mit Ligroin noch geringe Mengen gewinnen. Die Ausbeute ist nahezu 100 %.

o-Nitro-benzoyl-mandelsäure-thioamid,

NO₂.C₆H₄.CH(O.CO.C₆H₅).CS.NH₂.

In gleicher Weise aus dem *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäurenitril dargestellt, ist in Benzol schwer löslich, krystallisiert aus Alkohol, besser aus Eisessig in langen, sehr regelmäßigen rechteckigen schmalen Tafeln. Schmelzpunkt unter Zersetzung 173°.

32.05 mg Sbst.: 67.0 mg CO₂, 11.8 mg H₂O. — 30.25 mg Sbst.: 22.38 mg BaSO₄.

C₁₅H₁₂O₄N₂S. Ber. C 56.96, H 3.80, S 10.13.

Gef. » 57.01, » 4.12, » 10.16.

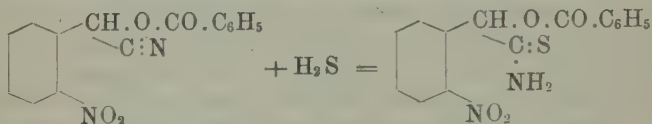
Die Darstellung weiterer Thioamide und deren Derivate, insbesondere der β -, γ - usw. Oxysäuren behalte ich mir vor.

60. August Albert: Thioindol-Derivate. Eine Synthese des Indirubins. Schwefelhaltige indigoide Farbstoffe I.

[Aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 12. März 1915.)

Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an acylierte Cyanhydrine ist eine Reaktion von allgemeiner Anwendbarkeit. In der vorangehenden Abhandlung konnte ich zeigen, daß man ausgehend vom *o*-Nitro-benzaldehyd bequem zum *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäure-thioamid gelangen kann, wenn man auf das acylierte Cyanhydrin des Aldehyds in benzolischer Lösung Thio-essigsäure einwirken läßt:



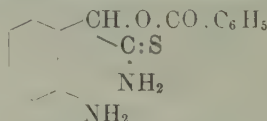
Dieses Thioamid schien mir zur Darstellung schwefelhaltiger Indol-Abkömmlinge in hohem Grade geeignet zu sein.

Das Sauerstoff-Isologe dieses Produktes, das *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäureamid ist von G. Heller beschrieben¹⁾, der es aus dem *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäurenitril erhalten hat. Durch Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung geht das Amid direkt in Benzoyldioxindol über, indem gleichzeitig Verseifung und Ringschluß erfolgt:



Derartige Umsetzungen sind schon mehrfach in der Indolgruppe beobachtet worden²⁾.

Meine Versuche gingen von dem Gedanken aus, daß es möglich sein muß, unter Erhaltung der sonst gegen Reduktionsmittel sehr empfindlichen Thioamidgruppe³⁾ die Nitrogruppe im *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäure-thioamid zu reduzieren. Von einem solchen Reduktionsprodukt etwa folgender Konstitution:



konnte man annehmen, daß es sich unter Ringschluß zu einem schwefelhaltigen, bisher unbekannten Indolderivat umzusetzen vermag.

¹⁾ B. 39, 2334 [1906]. ²⁾ B. 41, 373, 3921 [1908]. ³⁾ B. 20, 1115 [1887].

Ob sich solche schwefelhaltige Indolderivate zu schwefelhaltigen indigoiden Farbstoffen kondensieren ließen, war nicht vorauszusehen; immerhin erschien eine Farbstoffkondensation in Analogie der Bildung von Indigo aus Thioisatin nicht unmöglich¹⁾.

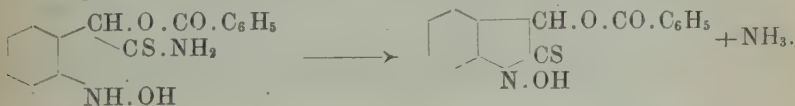
Die Reduktion der Nitrogruppe im gewünschten Sinne erfolgt ungemein leicht, wenn man an Stelle von Thio-essigsäure als Schwefelwasserstoff abspaltendes Mittel Schwefelammonium in der Kälte auf das acylierte Cyanhydrin des *o*-Nitro-benzaldehyds einwirken läßt. Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die ungesättigte Nitrilgruppe geht in einer Operation mit der Reduktion der Nitrogruppe vor sich, und zwar erhält man das Thioamid der *o*-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäure:



Die Untersuchungen von H. Goldschmidt²⁾, K. Brand³⁾, R. Willstätter und H. Kubli⁴⁾ über Reduktionen der Nitrogruppe haben ergeben, daß Nitroverbindungen in der Kälte durch Schwefelammonium nur bis zur Hydroxylaminostufe reduziert werden. Diese Resultate wurden auch durch meine Versuche bestätigt.

Das *o*-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäure-thioamid zeigt Säurecharakter, denn übergießt man es mit 1 Mol. *n*-Natronlauge, so tritt in der Wärme Lösung ein und beim Abkühlen fällt ein farbloses Natriumsalz aus. Gegen Alkohol ist das Natriumsalz unbeständig, beim Erwärmen der alkoholischen Lösung wird das Thioamid regeneriert. Bei gelindem Erwärmen einer Lösung des Thioamids in überschüssigen, wäßrigen Alkalien färbt sie sich anfangs rot — später intensiv blauviolett. Diese Färbungen bleiben in der Kälte längere Zeit bestehen, verschwinden aber bei stärkerem Erhitzen wieder.

Der Ringschluß unter Bildung eines Indolderivates verläuft anscheinend noch leichter als bei allen bisher bekannten *N*-Oxyderivaten ähnlicher Konstitution. Mit verdünnter Salzsäure einige Zeit bei geringer Temperatur geschüttelt, spaltet das *o*-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäure-thioamid Ammoniak ab und es findet Ringschluß unter Bildung von *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol statt:



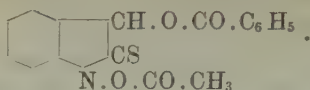
¹⁾ C. 1902, I, 1429.

²⁾ C. 1903, II, 785 und 1910, I, 1782.

³⁾ C. 1907, I, 404.

⁴⁾ B. 41, 1936 [1908].

Mit wäßrigem Essigsäureanhydrid kann man es in sein Acetyl-derivat überführen:



Alle bisher beschriebenen *N*-Oxyindol-Derivate sind alkali-unbeständige Substanzen, entweder entstehen durch Aufspaltung des Indolrings isomere Produkte, oder es tritt Kondensation unter Bildung von Farbstoffen ein¹⁾. Sowohl das *o*-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäurethioamid, als auch das aus ihm durch verdünnte kalte Salzsäure entstandene *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol zeigen gegen wäßrige Alkalien, im Überschuß angewandt, dieselben Farbreaktionen mit dem Unterschied, daß die alkalische Lösung des Thioamids stark Ammoniak entwickelt. Alkali vermag wie Salzsäure aus dem Thioamid zuerst Ammoniak abzuspalten und es entsteht als Zwischenprodukt das Thioindol-Derivat. Während aber kalte, verdünnte Salzsäure nicht weiter auf das Indolprodukt einwirkt, tritt unter dem Einfluß von Alkalien unter Abspaltung von Benzoesäure Farbstoffbildung auf. Daß in der Tat Abspaltung des Acylrestes stattfindet, läßt sich sofort wahrnehmen, wenn man die Kondensation in alkoholischer Lösung vor sich gehen läßt, es tritt sofort der charakteristische Geruch des Benzoesäureesters auf.

Einwirkungsprodukte von Natronlauge auf *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol.

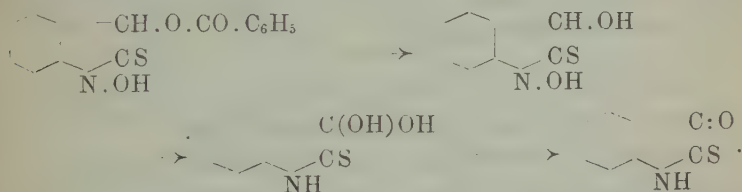
Läßt man 2 Mol. Natriumhydroxyd in wäßriger Lösung auf *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol in der Kälte einwirken, so erhält man ein Farbstoffgemisch, das zum wesentlichen aus einem in Wasser mit blauer Farbe sich lösenden Natriumsalz eines blauvioletten Farbstoffes besteht. Der in Wasser und Alkali unlösliche Anteil ist nicht einheitlich, er besteht aus Indigo und aus einem in Alkohol mit rotvioletter Farbe löslichen Produkt. Was nun den in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe löslichen Farbstoff anlangt, so kann man ihn schon durch schwache Säuren wie Kohlensäure aus seiner Lösung in Alkali krystallisiert ausfällen. Auch durch Zugabe von starker Lauge ist der Farbstoff aus seiner Lösung ausscheidbar. Auf Grund der Analysenresultate und seinen im experimentellen Teil ausführlich

¹⁾ B. 29, 639 [1896]; 39, 2339 [1906]; 41, 3923 [1908]; 42, 471 [1909].

beschriebenen Eigenschaften möchte ich diesem Farbstoff folgende Konstitution zuschreiben:



Der Farbstoff unterscheidet sich abgesehen von seiner am Stickstoff haftenden Hydroxylgruppe, vom Indirubin dadurch, daß an Stelle einer Carbonylgruppe eine Thiocarbonylgruppe eingetreten ist. Er kann deshalb als 2-Indol-3-N-oxy-thioindigo bezeichnet werden. Die Farbvertiefung vom Rot des Indirubins nach dem Blauviolett des neuen Farbstoffs ist durch das Eintreten der wesentlich stärker chromophoren Thiocarbonylgruppe verständlich. Der Farbstoff enthält ferner nur eine am Stickstoff haftende Hydroxylgruppe. Nach seiner Entstehung aus dem *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol sind 2 Hydroxylgruppen zu erwarten. Diese Elimination der zweiten Hydroxylgruppe läßt sich nach Abspaltung der Benzoesäure durch einen Austausch zwischen der am Stickstoff haftenden Hydroxylgruppe und dem am gegenüberliegenden Kohlenstoff haftenden Wasserstoffatom gut erklären. Der Vorgang ließe sich etwa durch folgende Formelbilder veranschaulichen:



Ähnliche Wechselwirkungen sind schon mehrfach in der Indolgruppe beobachtet worden¹⁾. Dem beschriebenen Vorgang analog ist die Entstehung von Isatin aus dem Trioxindol²⁾.

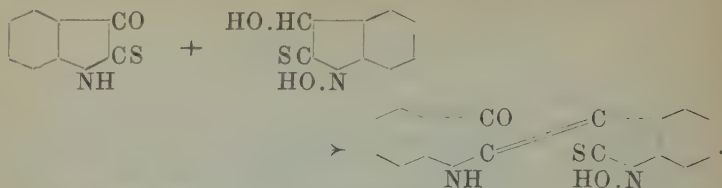
Das als Zwischenprodukt auftretende Thioisatin kondensiert sich sofort weiter mit 1 Mol. *N*-Oxy-2-thio-3-oxindol zu dem 2-Indol-

¹⁾ B. 45, 1015 [1912]; 46, 3043 [1913].

²⁾ B. 42, 470 [1909]; vergl. ferner die Indigosynthese von A. Reissert aus der *N*-Oxy-indol-carbonsäure, B. 30, 1035 [1897]. Meines Erachtens erhält die Indigobildung aus der *N*-Oxy-indol-carbonsäure erst dadurch eine verständliche Erklärung, wenn man auch hier eine Abwanderung der Hydroxylgruppe vom Stickstoff nach dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom annimmt:



3-*N*-oxy-thioindol-indigo; als Nebenprodukt entsteht dabei Indigo durch Kondensation aus 2 Mol. Thioisatin unter Abspaltung von Schwefel:



Je tiefer die Temperatur war, bei der man die Kondensation mit Alkali vorgenommen hat, um so größer ist die Menge des gebildeten schwefelhaltigen Farbstoffes. Ob die Bildung des genannten Farbstoffes auch tatsächlich in der geschilderten Weise verläuft, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. Der Farbstoff läßt sich mit Benzoylchlorid und Natronlauge leicht an der Oxygruppe benzoylieren. Das Benzoylprodukt ist dunkelblauviolett und alkalilöslich.

Über die Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf das *N*-Oxy-thio-benzoyl-oxindol und seine Derivate werde ich nächstens berichten. Nur eins möchte ich hier noch kurz erwähnen: Es gelingt mit Hilfe von gasförmigem, trockenem Ammoniak, den Indolring wieder aufzuspalten und unter Aufnahme von 1 Mol. Ammoniak wird das ursprüngliche Thioamid wieder regeneriert.

Einwirkungsprodukte von Alkalisulfiden auf *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol.

Während man durch Einwirkung von Alkalien auf das *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol einen indigoiden Farbstoff vom Typus des Indirubins erhält, der neben einer Carbonylgruppe noch eine Thio-carbonylgruppe enthält, ist das Einwirkungsprodukt von Natriumsulfid in sodaalkalischer Lösung ein schwefelfreier, indigoider Farbstoff, der sich mit Indirubin identisch erwies.

Experimenteller Teil.

o-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäure-thioamid.

20 g *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäurenitril ¹⁾ (zweckmäßig krystallisiert man es und zwar 100 g aus 165 ccm Methylalkohol erst um) werden in 200 ccm Benzol gelöst und die kalte Lösung mit 40 ccm bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaks versetzt. In die schwach gelb

¹⁾ Für die Überlassung einer größeren Menge *o*-Nitro-benzaldehyd bin ich den Farbwerken von Kalle in Biebrich zu größtem Dank verpflichtet.

gefärbte Lösung wird unter tüchtigem Schütteln und guter Eiskühlung ein lebhafter, trockner Schwefelwasserstoffstrom $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden eingeleitet. Unter Ausscheidung von Ammoniumhydrosulfid färbt sich die Flüssigkeit gelb und erstarrt nach einiger Zeit in ihrer ganzen Masse. Man läßt das gut verschlossene Gefäß über Nacht an einem kühlen Ort stehen und saugt die gelbe Ausscheidung schnell ab. Sollte diese Ausscheidung nicht gelb gefärbt sein, sondern einem violetten oder blauen Farbstoff Platz gemacht haben, so hat das Gefäß nicht dicht geschlossen oder es wurde zu kurz Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man wäscht mit Ligroin nach und trocknet auf Ton. Das hellgelb gefärbte Produkt wird mit Schwefelkohlenstoff unter gelindem Erwärmen von mitausgeschiedenen Schwefel befreit. Ausbeute 17 g = 77% der Theorie. Das Thioamid löst sich merklich in Wasser. Aus wäßrigem Alkohol (2 Tle. Alkohol + 1 Tl. Wasser) krystallisiert es mit 1 Mol. Äthylalkohol + $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O in äußerst feinen, sehr langen, spitzen Tafeln aus. Lufttrocken gibt die Substanz folgende Werte:

0.1658 g Sbst.: 0.3476 g CO_2 , 0.0882 g H_2O . — 0.1260 g Sbst.: 0.2640 g CO_2 , 0.0636 g H_2O . — 0.1302 g Sbst.: 9.5 ccm N (19° , 720 mm). — 0.1477 g Sbst.: 0.0944 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{14}O_3N_2S$ + 1 Mol. Äthylalkohol + $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O .

Ber. C 57.14, H 5.88, N 7.84, S 8.96.

Gef. » 57.18, 57.14, » 5.95, 5.65, » 7.90, » 8.78.

Im Vakuum verliert die Substanz Krystallwasser und Alkohol.

34.74 mg Sbst.: 75.5 mg CO_2 , 15.7 mg H_2O .

$C_{15}H_{14}O_3N_2S$. Ber. C 59.60, H 4.67.

Gef. » 59.27, » 5.06.

Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich die Substanz unter starkem Schäumen zu einer violetten Schmelze und zwar je nach Art des Erhitzens zwischen 159° und 164° .

N-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol.

10 g o-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäure-thioamid werden in einer Druckflasche mit 100 ccm verdünnter Salzsäure übergossen und an der Schüttelmaschine 2 Stunden gut durchgeschüttelt. Das gelbe Thioamid setzt sich nach kurzer Zeit zu einem schneeweißen, breiigen Produkt um, das sich bei starker Vergrößerung krystallisiert zeigt (kleine, beiderseitig zugespitzte, lanzettförmige Nadelchen). Man trocknet es, vor Licht geschützt, auf Ton. Vollständig wasserfrei erhält man das Produkt nach langem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure. In Äthylalkohol ist die Verbindung leicht löslich. Übergießt man 15 g der Substanz mit 50 ccm Methylalkohol, so er-

starrt die ganze Flüssigkeitsmenge zu einem krystallinischen Magma, das beim Erwärmen in Lösung geht. Aus dem Filtrat krystallisiert in farblosen Nadeln ungefähr die Hälfte der angewandten Menge aus. Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Produkt krystallisiert in kleinen, farblosen, schwach gekrümmten, häufig federförmig angeordneten Nadelchen. An der Luft bei Lichtabschluß getrocknet, enthält es 1 Mol. Krystallmethylalkohol. Im Capillarrohr langsam erhitzt, beginnt es unter Verfärbung bei 59° stark zu sintern, schmilzt dann langsam weiter und ist bei 87° zu einer grünen Schmelze zusammengefloßen. Bei 166° schäumt es unter Violettfärbung stark auf.

0.1414 g Sbst.: 0.3136 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.3455 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 6.1 ccm N (23.5°, 711 mm). — 0.1162 g Sbst.: 0.0815 g BaSO₄.

C₁₅H₁₁NSO₃ + 1 Mol. Methylalkohol.

Ber. C 60.57, H 4.73, N 4.42, S 10.11.

Gef. » 60.49, 60.68, » 5.00, 4.83, » 4.51, » 9.63.

Über Schwefelsäure oder Chlorealcium verliert das Produkt allmählich seinen Krystallalkohol und schmilzt nun bei 97—98°.

0.1035 g Sbst.: 0.2382 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.1299 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 717 mm). — 6.685 mg Sbst.: 5.621 mg BaSO₄.

C₁₅H₁₁O₃NS. Ber. C 63.16, H 3.80, N 4.93, S 11.25.

Gef. » 62.77, » 4.17, » 4.62, » 11.54.

N-[Acetyl-oxy]-2-thio-3-benzoyl-oxindol.

1 g N-Oxy-thio-benzoyl-oxindol wird mit 3 ccm Wasser gut durchgerieben und dann mit 2 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Die Masse erweicht und setzt sich zu einem öligen Produkt um, das nach kurzem Stehen erstarrt. Aus Methylalkohol oder Eisessig in kleinen sechseckigen Tafeln. Schmp. 106—108° unter starker Zersetzung und Grünfärbung. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet:

7.088 mg Sbst.: 16.158 mg CO₂, 3.139 mg H₂O. — 0.1411 g Sbst.: 0.3201 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 29.54 mg Sbst.: 67.8 mg CO₂, 10.7 mg H₂O. — 0.1361 g Sbst.: 5.4 ccm N (23.5°, 714 mm).

C₁₇H₁₃O₄NS. Ber. C 62.38,

H 3.98,

N 4.29.

Gef. » 62.18, 61.87, 62.60, » 4.95, 4.04, 4.06, » 4.17.

2-Indol-3-N-oxy-thioindol-indigo.

5 g gut getrocknetes N-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol werden mit 50 ccm möglichst kaltem Wasser und 40 ccm kalter n-Natronlauge übergossen. Die Substanz geht mit starker Verfärbung schnell in Lösung. Nach kurzem Stehen scheiden sich kleine, dunkle Farbstoffflitter aus und das ganze Reaktionsprodukt erstarrt zu einem krystallinischen Brei, der nach 1—2-stündigem Stehen abgesogen wird. Die

Farbstoffflitter zeigen die Form von äußerst feinen, sehr langen, spitzen, haarförmigen, blauen Nadeln. Dieses ausgeschiedene Farbstoffprodukt (A) = 1.5–1.8 g ist nicht einheitlich, es löst sich zum größten Teil in kaltem Wasser mit dunkelblauer Farbe auf, eine Tatsache, die sich schon durch die dunkelblau gefärbten Waschwasser von A zu erkennen gibt. Aus dieser Lösung läßt sich der Farbstoff durch Zusatz von festem Alkali oder durch Salzsäure, am besten aber durch Kohlensäure krystallisiert ausfallen. Man kann ihn durch Schwefelkohlenstoff, worin er sich nur in Spuren löst, vom eventuell vorhandenen Schwefel reinigen. Der in Wasser unlösliche Teil des Produkts (A) = 0.2–0.3 g besteht annähernd zu gleichen Teilen aus Indigo und einem in Alkohol mit roter Farbe leicht löslichen Farbstoff, wahrscheinlich Indirubin. Der aus der wäßrigen Lösung von A durch Kohlensäure gefällte und mit Schwefelkohlenstoff gereinigte Farbstoff, kann aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden. Er besitzt folgende Eigenschaften: er ist ein blauvioletter Farbstoff, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe merklich löslich. Hochsiedende Substanzen sind als Lösungsmittel nicht geeignet, da sich der Farbstoff beim Erhitzen oberhalb 140° zersetzt. In Wasser ist er unlöslich, in verdünnter Natronlauge infolge von Salzbildung mit blauer Farbe löslich. In der alkalischen Lösung wird der Farbstoff durch Erhitzen wieder zerstört. Mit Hydrosulfit und Natronlauge verküpt, zieht er in grau violetten Tönen auf Wolle, schwerer auf Baumwolle auf. Mit Hydroxylamin und Alkali erhält man ein mit weinroter Farbe sich lösendes Oxim. Im Reagierglas auf Temperaturen oberhalb 160° erhitzt, zersetzt sich der Farbstoff explosionsartig unter Ausstoßung sehr geringer Mengen eines weißen Sublimats, dabei ist die Entwicklung von schwefliger Säure bemerkbar. Durch das Erhitzen ist ein neuer Farbstoff entstanden, der im Gegensatz zum Ausgangsfarbstoff in Alkali unlöslich ist. Was den Schmelzpunkt des Farbstoffs anlangt, so ist er je nach Art des Erhitzens außerordentlich verschieden. Im Capillarrohr langsam erhitzt, ist ein Schmelzen bei einer Temperatur von 200° nicht zu bemerken. Wird dagegen das Schwefelsäurebad vorher auf 155° erhitzt, so kann man eine explosionsartige Zersetzung des Produkts bei 170° beobachten; ist die Temperatur des Bades 158°, so tritt die Zersetzung schon bei 158° ein. Bei Temperaturen unter 158° trat eine Zersetzung nicht ein.

2-Indol-3-*N*-[benzoyl-oxy]-thioindol-indigo.

Versetzt man die wäßrige alkalische Lösung des 2-Indol-3-*N*-oxythioindolindigo mit Benzoylchlorid und Natronlauge, so scheidet sich nach kurzem Schütteln ein tiefdunkelblau gefärbtes alkaliunlösliches

Benzoylprodukt aus. Ausbeute 90 %. Aus siedendem Schwefelkohlenstoff, in dem es sich mit dunkelblauer Farbe schwer löst, krystallisiert es in langen, spitzen Nadeln. Im Capillarrohr zersetzt sich das Produkt je nach Art des Erhitzens zwischen 155° und 161°. Im Reagierglas erhitzt, verpufft es unter Ausstoßung eines weißen Sublimats.

7.555 mg Sbst.: 19.205 mg CO₂, 2.54 mg H₂O. — 4.925 mg Sbst.: 0.31 ccm N (13°, 715 mm). — 9.865 mg Sbst.: 5.795 mg BaSO₄. — 0.1122 g Sbst.: 0.0640 g BaSO₄.

C₂₃H₁₄O₃N₂S. Ber. C 69.35, H 3.52, N 7.04, S 8.04.
Gef. » 69.31, » 3.76, » 6.96, » 8.07, 7.83.

Eine Synthese des Indirubins.

15 g Natriumsulfid werden in 150 ccm Wasser gelöst und 100 ccm einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung zugegeben. Mit dieser Lösung werden 5 g *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol übergossen und auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt. Die Substanz löst sich sehr schnell. Die Lösung färbt sich anfangs grün, dann violett und scheidet nach sehr kurzer Zeit dunkle Flitter aus. Man saugt heiß ab. Das Produkt erwies sich identisch mit dem Indirubin. Ausbeute 15 g = 65 %. Aus der Mutterlauge scheidet sich durch Oxydation an der Luft ein blauer, alkaliumlöslicher Farbstoff aus, der Schwefel enthält und der vorläufig seiner geringen Menge wegen noch nicht untersucht ist. Dieser blaue Farbstoff erscheint als Verunreinigung spurenhafte im Indirubin; es kann von ihm durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff gereinigt werden.

Aus seiner alkalischen Reaktionsflüssigkeit fällt das Indirubin in kleinen, oft federförmig geteilten Nadelchen krystallisiert aus. Nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff ist der Farbstoff allerdings immer noch nicht vollkommen rein; er ist von geringer Menge Indigo durchsetzt. Mit kaltem Eisessig, in dem sich Indirubin viel leichter löst als Indigo, kann das Produkt vom Indigo fast vollkommen befreit werden. Im übrigen stimmen die Farbreaktionen des Produkts genau mit den Reaktionen des Indirubins überein, die von E. Schunck und L. Marchlewski eingehend beschrieben sind¹⁾. Auch hier verschwindet der blaue Stich der Farbstofflösungen mit der Zunahme der Reinheit des Indirubins.

¹⁾ B. 28, 539 [1895]. Versuche, die genannten Reaktionen auch auf andere *ortho*-substituierte Derivate des Benzaldehyds zu übertragen, sind schon im Gang.

Analyse des rohen nur mit Schwefelkohlenstoff gereinigten Produkts.

0.1383 g Sbst.: 0.3705 g CO_2 , 0.0483 g H_2O . — 0.0749 g Sbst.: 7.7 ccm N (22°, 724 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 73.28, H 3.81, N 10.69.

Gef. » 73.06, » 3.91, » 11.02.

61. F. Henrich, W. Schmidt und F. Roßteutscher:
Über ein Oxydationsprodukt des Orcins¹⁾.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 20. März 1915.)

Bei den Untersuchungen des einen von uns (H.) über die Farbstoffe des Lackmus und der Orseille, die aus äußeren Gründen nur langsam voranschreiten können, wurde schon vor einer Reihe von Jahren²⁾ beobachtet, daß Orcin sich in alkalischer Flüssigkeit leicht und rasch oxydiert. Eine anfangs fast farblose Lösung von 1 Mol. Orcin und 1 Mol. Ätzalkali überzieht sich, da wo sie mit der Luft in Berührung kommt, mit braunen Schlieren, die rasch die ganze Flüssigkeit durchsetzen, um sie bald einheitlich braun zu färben. Nach 14 Tagen ist die Flüssigkeit tief dunkel.

Alle alkalischen Lösungen, die so erhalten wurden, gaben, wenn sie ziemlich konzentriert waren, beim Ansäuern ein dunkles, zähflüssiges Öl. Dies Öl ließ sich bei manchen dieser Portionen durch längeres Zerdrücken mit oft erneuertem Wasser in eine feste, bröckelige Masse verwandeln. Bei andern Portionen war das Öl aber nicht zum Erstarren zu bringen, so lange man es auch mit Wasser zerdrücken mochte. Es zeigte sich schließlich, daß die Öle beim Behandeln mit Wasser immer fest wurden, wenn Orcin in Kaliumhydroxyd gelöst war³⁾.

¹⁾ Diese Arbeit ist, besonders was den theoretischen Teil anbetrifft, noch nicht abgeschlossen. Da wir unsere gemeinschaftliche Arbeit abbrechen müssen, erfolgt diese Veröffentlichung schon jetzt.

²⁾ Vergl. die Dissertationen meiner Schüler G. Taubert, Erlangen 1910, H. Goebell, Erlangen 1911 und W. Schmidt, Habau 1912.

³⁾ War das Orcin in Natronlauge gelöst, so wurde das Öl nicht fest. Hier scheint die Oxydation zudem langsamer vor sich zu gehen, eine Erscheinung die man öfters beobachtet. In anderem Zusammenhang fand ich z. B.,

Das feste, bröckelige Oxydationsprodukt ließ sich nun besonders aus verdünntem Alkohol (1 Alk : 4 H₂O) umkrystallisieren und gab dabei schöne, rechteckige Kryställchen, die dunkelorange gefärbt waren, meist bei 180° zu sintern begannen und bei 185—187° unter Zersetzung schmolzen. Das Umkrystallisieren erwies sich bei dieser Substanz als eine subtile Operation. Bei raschem Arbeiten, insbesondere bei nicht zu langem Erhitzen, gelang es mit leidlicher Ausbeute. Erhitzt man länger, so nahm die Ausbeute ab, das Produkt wurde weniger schön und verschmierte zum größten Teil in der Lösung.

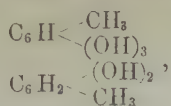
Man konnte als Oxydationsprodukt des Orcins ein Oxy-toluchinon erwarten. Manche Analysen stimmten auch einigermaßen auf Mono-oxy-toluchinon, aber andere, besonders die der krystallisierten Proben wieder nicht. Dann zeigte der Körper äußere Eigenschaften, die nicht mit denen von bekannten einfachen Oxy-chinonen übereinstimmten, wie ein Vergleich mit Mono- und Dichlor-oxy-toluchinon lehrte.

Da so eine Aufklärung des Oxydationsproduktes nicht erwartet werden konnte, versuchten wir es durch Untersuchung von Derivaten. Es ließ sich von dem Körper ein Reduktionsprodukt leicht darstellen und reinigen. Er wurde fein gepulvert, in Wasser suspendiert und dann Schwefeldioxyd eingeleitet. Dabei ging der Körper allmählich in Lösung und es entstand eine klare, schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit. Sie wurde nach einigem Stehen öfters ausgeäthert. Beim Abdestillieren der Ätherauszüge hinterblieb eine graue Krystallmasse, die sich aus schwefligsäurehaltigem Wasser gut umkrystallisieren ließ. Zuerst entstanden schwach rötlich gefärbte Krystalle, nach Anwendung von Tierkohle aber farblose Nadeln, die alle Eigenschaften eines Hydrochinons zeigten: sich beim Stehen an der Luft langsam oxydierten, Silberlösung reduzierten usw.

Die Analyse ergab hier C 64.18, H 5.43 %, während sich für ein Hydro-oxy-toluchinon, d. i. Trioxy-toluol, CH₃.C₆H₂(OH)₃, C 60.0, H 5.7 % berechneten. Die Verbindung war also wesentlich reicher an Kohlenstoff als man bei einem einfachen Benzolderivat erwarten

daß die Lösung von Natriumhydrosulfit in Natronlauge, die H. Franzen, B. 39, 2069 [1906], zur Absorption des Sauerstoffs empfiehlt, dies Gas viel langsamer aufnimmt, wie eine Lösung des gleichen Salzes in Kalilauge, die sehr rasch absorbiert und die auch Treadwell empfiehlt (s. Quantitative Analyse, Bd. II, S. 624 [1911].) Das gleiche hat man schon längst bei der alkalischen Pyrogallollösung gefunden, bei der die meisten Vorschriften angeben, daß man Kalilauge für die Absorptionslösung benutzen soll. H.

konnte, und so mußte ein Diphenylderivat vorliegen. Die Berechnung stimmte denn auch sehr gut auf ein Pentaoxy-ditolyl:



für das sich C 64.1 und H 5.3 % berechnen.

Wenn diese Ansicht richtig war, dann mußte bei der Acetylierung des Reduktionsproduktes ein Pentaacetylderivat entstehen, dessen Zusammensetzung man außer durch die Elementaranalyse durch eine quantitative Acetylbestimmung kontrollieren konnte. In der Tat ließ sich ein Acetylderivat gewinnen, bei dem nicht nur diese Erwartungen eintrafen, sondern das auch eine Molekulargewichtsbestimmung ermöglichte, die auf den erwarteten Wert stimmte. Damit dürfte erwiesen sein, daß das Reduktionsprodukt in der Tat ein Pentaoxy-ditolyl ist.

Da nun dies Pentaoxy-ditolyl durch Aufnahme von Sauerstoff leicht in das ursprüngliche Oxydationsprodukt des Orcins zurückgeht, so muß dies auch ein Ditolylderivat sein, für das als wahrscheinlichste Formel die eines Oxychinons, $(\text{OH})_2(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{O})_2(\text{CH}_3)(\text{OH})$ in Betracht kam. Darauf stimmten indessen die Analysen der umkrystallisierten Produkte nicht. Darum analysierten wir das Produkt, das beim Ansäuern einer verdünnten Oxydationslösung entstanden war, und das einen Aschengehalt von nur 0.04 % zeigte. Es ergaben sich Zahlen, die für obiges Oxychinon zu niedrig waren, aber auf eine um 1 H_2O reichere Formel stimmten. Nun ließ sich in der Tat durch 2—3-stündiges Erhitzen auf 145° genau ein Molekül Wasser austreiben. Die Analyse stimmte nun auf den Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$, also auf das obige Oxychinon.

Über die Konstitution und den Bildungsmechanismus dieses Oxydationsproduktes sind Versuche auch mit anderen Phenolen im Gange, konnten aber noch nicht abgeschlossen werden. Der eine von uns wird sie mit anderen Fachgenossen fortsetzen.

Oxydation von Orcin in alkalischer Lösung.

200 g Orcin wurden in einer Reibschale mit etwas Wasser zerrieben und durch Zugabe einer Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Wasser in Lösung gebracht. Nachdem diese Lösung durch Glaswolle in eine große Porzellanschale filtriert und auf 3500 ccm verdünnt war, wurde sie 14 Tage lang an der Luft stehen gelassen, wobei sie sich mehr und mehr braun färbte. Um den Gang der Oxydation zu verfolgen, wurden Tag für Tag 2.5 ccm Lösung herausge-

nommen und mit 1.5 cem 2*n*-Salzsäure versetzt. Schon nach zweitägiger Oxydation schied die angesäuerte Flüssigkeit geringe Mengen von Krystallen ab. Nach dreitägiger Oxydation entstanden aus der Probeflüssigkeit rubinrote Krystalle, wenn sie 5 Stunden gestanden hatte und nach einer Einwirkung von 5 Tagen schied sich nach kurzem Stehen ein krystallinischer, braunroter Körper ab. Die Menge dieses Oxydationsproduktes nahm bis zum 14. Tage zu, dann blieb sie einige Tage lang konstant. Nun wurde angesäuert und der Niederschlag nach eintägigem Stehen abgesaugt und gewaschen. Nach dem Trocknen lag eine braunrot gefärbte, krystallinisch aussehende Masse vor, die nur 0.04 % Asche enthielt. Aus verdünntem Alkohol oder Eisessig ließ sich der Körper umkrystallisieren, wenn man nur kurze Zeit erhitze. Die so erhaltenen rubinroten Kryställchen schmolzen zwischen 178° und 181° unter Zersetzung.

Die Analyse des Rohproduktes ergab folgende Resultate:

0.1668 g Sbst.: 0.3707 g CO₂, 0.0734 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₅ + H₂O. Ber. C 60.4, H 5.0.

Gef. » 60.61, » 4.92.

In der Tat ließ sich die Substanz in 2—3 Stunden bei 145° bis zur Gewichtskonstanz trocknen: 0.1298 g Sbst. verloren dabei 0.0085 g H₂O, d. h. 6.55 %, während sich 6.47 % berechnen. Die Analyse stimmte jetzt auf das erwartete Oxydationsprodukt:

0.1772 g Sbst.: 0.4173 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 0.2886 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₅. Ber. C 64.6, H 4.6.

Gef. » 64.23, 64.89, » 4.76, 4.45.

Das Oxydationsprodukt des Orcins in alkalischer Lösung zersetzt sich — im Schmelzpunktröhrchen erhitzt — bei 195° ziemlich stürmisch. In Aceton, Alkohol und Eisessig ist der Körper schon in der Kälte sehr leicht, resp. leicht löslich. Äther löst in der Kälte schwer, in der Wärme etwas leichter auf. Benzol, Ligroin und Chloroform lösen in der Kälte sehr wenig, in der Wärme wenig. — Sodalösung nimmt den Körper schon in der Kälte leicht auf.

Zur Reinigung kann man den Körper auch in das Bariumsalz verwandeln und daraus wieder abscheiden: 0.5 g wurden mit wenig Wasser übergossen und mit 1.5 g BaCO₃ auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich bald braunrot und wurde dann heiß filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Als das Filtrat nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert wurde, schieden sich daraus Nadelchen ab, die bei der Analyse folgendes Resultat gaben:

0.1079 g Sbst.: 0.2398 g CO₂, 0.0455 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₅ + H₂O. Ber. C 60.40, H 5.00.

Gef. » 60.61, » 4.73.

Als das Orcin-Oxydationsprodukt in üblicher Weise mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom destilliert wurde, ging eine braunölige Masse über, die in Äther aufgenommen und dann mit Natronlauge und Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb wenig eines schweren braunen Öls, das nicht erstarrte und nicht näher untersucht werden konnte. Jedenfalls war Toluol nicht nachzuweisen.

Acetylderivat des Oxydationsprodukts.

1 g Oxydationsprodukt wurde in 10 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gelöst und dann ½ Stunde auf dem Drahtnetze unter Rückfluß erhitzt. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum eingedampft war, wurde das zurückbleibende, braungelbe Harz mit Wasser stehen gelassen. Nach zwei Tagen war es in einen gelben, pulverisierbaren Körper übergegangen, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Kalk und Schwefelsäure gut getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 1.2 g. Der Körper ließ sich aus Benzol-Ligroin (1 : 4) reinkrystallisieren und schmolz dann bei 127°. Die Analyse stimmte auf ein Triacetylderivat:

0.16 g Sbst.: 0.3634 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 0.3382 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.246 g Sbst.: 0.1161 g Essigsäure (Acetylbestimmung nach W.)

C₂₀H₁₈O₈. Ber. C 62.18, H 4.66, CH₃.CO 33.42.

Gef. » 61.98, 61.99, » 4.84, 4.76, » 33.82.

Das Acetylderivat des Oxydationsprodukts ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Eisessig und Essigsäureanhydrid. Alkohol und Ligroin lösen in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter. Kalte Alkalilauge greift den Körper kaum an, heiße löst ihn mit braunroter Farbe. Mit alkoholischem Kali wird er sofort braunrot. Kocht man die gelbe Lösung in Eisessig mit Zinkstaub, so wird sie bald farblos.

Reduktion des Oxydationsprodukts.

10 g fein gepulvertes Oxydationsprodukt des Orcins wurden in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt und schweflige Säure bis zur völligen Sättigung eingeleitet. Die dunkle Masse geht dabei zum größten Teil in Lösung, zum kleineren Teil verwandelt sie sich in ein fast weißes Pulver. Nach vollendeter Reduktion wurde abgesaugt und das Filtrat mehrmals ausgeäthert. Nachdem die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet war, wurde sie filtriert und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb eine grauweiße Masse, die aus Wasser, das schweflige

Säure enthielt, umkrystallisiert wurde. Es entstanden so fast rein weiße Nadelchen, die nach vorherigem Sintern bei 254° unter Dunkelfärbung schmolzen. Die Analyse stimmte auf ein Pentaoxy-ditolyl.

0.1462 g Sbst.: 0.3429 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 0.397 g CO₂, 0.0811 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₅. Ber. C 64.1, H 5.3.
Gef. » 63.97, 64.03, » 5.57, 5.38.

Eine besondere Prüfung zeigte, daß der Körper keinen Schwefel enthält.

Das Pentaoxy-ditolyl ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Ligroin und Äther. Am besten läßt es sich aus Wasser umkrystallisieren, das etwas schweflige Säure gelöst enthält. Der Körper reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Kupferlösung. Löst man ihn in verdünnter Schwefelsäure und setzt die berechnete Menge Bichromat zu, so wird er zu dem ursprünglichen Chinon zurückoxydiert.

2.7 g Pentaoxy-ditolyl wurden in 30 cem Wasser, die 1.5 g reine konzentrierte Schwefelsäure enthielten, gelöst und bei Zimmertemperatur eine Auflösung von 1.1 g Kaliumbichromat in möglichst wenig Wasser zugesetzt. Die Lösung färbt sich sofort rotbraun und beginnt bereits nach wenigen Minuten Krystalle des Oxydationsproduktes abzusecheiden, die sich rasch vermehren.

Das Gleiche findet allmählich statt, wenn man das Hydrochinon in alkalischer Lösung an der Luft stehen läßt, rasch, wenn man Wasserstoffsuperoxyd zusetzt.

1.3 g Hydrochinon wurden in 20 cem Wasser gelöst und nach Zusatz von 0.7 g Kalilauge an der Luft stehen gelassen. Sogleich bildeten sich rotbraune Schlieren und bald war die Flüssigkeit dunkelrotbraun gefärbt. Als nach zweitägigem Stehen angesäuert wurde, schieden sich die dunkelrotbraunen Krystalle des Oxydationsproduktes ab.

0.262 g (1 Mol.) Hydrochinon in 25 cem Wasser gelöst, das 0.7 g KOH (1 Mol.) enthielt, wurden mit 0.034 g H₂O₂ (1 Mol.) versetzt. Nach halbtägigem Stehen wurde angesäuert, wobei sich das Oxychinon in dunkelrotbraunen Krystallen abschied.

0.1524 g Sbst.: 0.3365 g CO₂, 0.0666 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₅ + H₂O. Ber. C 60.40, H 5.00.
Gef. » 60.22, » 4.90.

Acetylderivat des Pentaoxy-ditolyls.

5 g reines Hydrochinon wurden mit 50 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 1/2 Stunde auf dem Drahtnetze unter Rückfluß erhitzt und dann die Flüssigkeit im Vakuum völlig abdestilliert. Es hinterblieb ein Krystallkuchen, der mit Wasser über Nacht stehen gelassen wurde. Dann ließ er sich zu

einem Pulver zerdrücken und wurde nun abgesaugt, gewaschen und über Kalk und Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet.

Aus Benzol-Ligroin (1 : 1) umkrystallisiert entstanden weiße Kryställchen von Schmp. 155° Analyse, Acetylbestimmung und Molekulargewichtsbestimmung stimmten auf ein Pentaacetylderivat.

0.188 g Sbst.: 0.4227 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.1274 g Sbst.: 0.2854 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.268 g Sbst.: 0.1711 g CH₃COOH. — 0.2698 g Sbst.: 0.1723 g CH₃.COOH.

C₂₄H₂₄O₁₀. Ber. C 61.01, H 5.1, COCH₃ 45.55.
Gef. » 61.32, 61.1, » 5.43, 5.3, » 45.75, 45.77.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit Chloroform (K = 35.9) als Lösungsmittel ausgeführt. Angewendet wurden 33 g Chloroform:

0.3179 g Sbst. erniedr. deren Gefrierp. um 0.071°.	Daraus: Gef. M 497	} Ber. M 472.
0.4291 g » » » » » 0.096°.	» » » 486	
0.5711 g » » » » » 0.132°.	» » » 471	

Das Pentaacetyloxy-ditolyl ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigsäureanhydrid, schwieriger in Äthylalkohol, schwer in Äther und Ligroin. Von Alkalien wird es erst in der Wärme angegriffen.

62. B. Tollens: Über die Molekulargewichte der doppelte Schmelzpunkte zeigenden Monochlor-essigsäure und α - β -Dibrom-propionsäure.

(Eingegangen am 20. März 1915.)

Bei den von mir vor langer Zeit ausgeführten Arbeiten über die α - β -Dibrom-propionsäure¹⁾, CH₂Br.CHBr.COOH, und die Monochlor-essigsäure²⁾ hat sich gezeigt, daß diese Säuren, ähnlich wie z. B. das Benzophenon³⁾, das Arbutin⁴⁾ und das Methyl-arbutin, doppelte Schmelzpunkte besitzen, indem sie Krystalle bilden, von denen die niedriger schmelzenden (labilen) leicht in die höher schmelzenden (stabilen) sich umwandeln, welche dann bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleiben.

¹⁾ B. 8, 1452 [1875]; A. 167, 222, 240 [1873].

²⁾ Ebenso, B. 17, 664 [1884].

³⁾ Zincke, A. 159, 379 [1871]; B. 4, 298, 509, 576 [1871]. — R. Meyer, B. 22, 550 [1889]; 26, Ref. 380 [1893]. — s. a. Tanatar, Bl. [3] 12, 358 [1894].

⁴⁾ Mannich, Ar. 250, 547; C. 1912, II, 1924.

Andererseits entstehen wieder die niedriger schmelzenden Krystalle, sobald die höher schmelzenden über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden und dann erkalten; aber nach einiger Zeit und besonders schnell, wenn eine Spur der hochschmelzenden eingemengt wird, wandeln sich die zuerst entstandenen labilen Krystalle in die vor dem Schmelzen vorhanden gewesen um.

Die bei gewöhnlicher Temperatur haltbaren stabilen Säuren und die nach dem Schmelzen zuerst entstandenen labilen Modifikationen besitzen die folgenden Schmelzpunkte:

	labil	stabil
Dibrom-propionsäure	51°	64°
Monochlor-essigsäure	54°	63°

Die Umwandlung der labilen Säuren in die stabilen geht nach Tanatar¹⁾ unter erheblicher, von ihm gemessener Wärmeentwicklung vor sich, und es scheint, daß auch Ausdehnungsverhältnisse hierbei stattfinden, denn mehrfach sind mir Glasflaschen, in welchen geschmolzene Monochlor-essigsäure erstarrt war, selbst beim vorsichtigsten Erwärmen im Wasserbade zersprungen.

Nahe lag der Gedanke, daß die stabilen Modifikationen höhere Molekulargewichte (etwa die doppelten) als die labilen besitzen.

Um dies zu ermitteln, sind schon vor längerer Zeit kryoskopische Versuche von Tanatar (s. o.) mit beiden Säuren und von Paternò²⁾ mit Monochlor-essigsäure ausgeführt; diese haben jedoch nicht zu entscheidenden Resultaten geführt; so ist von Paternò mit Benzol als Lösungsmittel kryoskopisch ungefähr das doppelte Molekulargewicht gefunden, aber dasselbe ist bei anderen Chlor oder Brom haltenden Säuren der Fall gewesen, und schon Raoult³⁾ hielt einige solche Zahlen nicht für normal.

Die Frage, ob die doppelten Schmelzpunkte und die Krystallformen in Beziehung zu einander stehen, ist bisher nicht bestimmt entschieden worden, doch spricht Tanatar die Ansicht aus, daß die Säuren, sobald sie in Lösung sind, nur in einer Modifikation existieren.

Dies scheint mir, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, auch sehr wahrscheinlich, denn die labilen Modifikationen sind bei der Leichtigkeit der Umwandlung in die stabilen Säuren und bei der

¹⁾ Tanatar, Auszüge aus seinen russischen Abhandlungen, s. B. 26, Ref. 380, 381 [1893]; C. 1892, I, 509; 1893, I, 975; Bl. [3] 10, 105 [1893]; 12, 322, 603 [1894].

²⁾ Paternò, G. 19, 640, 658 [1889]; Ph. Ch. 5, 94 [1890].

³⁾ Raoult, A. ch. [6] 2, 80 [1884].

Schwierigkeit, das Eindringen von Spuren der stabilen Säure, welche impfend wirken, zu vermeiden, voraussichtlich schon vor den Molekulargewichts-Operationen oder während derselben in die stabilen Modifikationen umgewandelt.

Ich habe neue Molekulargewichts-Versuche mittels der Gefrier-Methode und mittels der Siede-Methode ausgeführt, und zwar mit Wasser, Äther, Aceton, Benzol, Äthylbromür.

Da die Siedepunkte von Äther und auch von Aceton unterhalb der Schmelzpunkte der beiden stabilen Säuren liegen, brauchen die stabilen Modifikationen (wenn sie überhaupt in Lösung existieren) beim Sieden dieser Flüssigkeiten nicht in die labilen überzugehen.

Die Monochlor-essigsäure von Kahlbaum habe ich noch einmal destilliert, dann die (stabilen) Krystalle durch Ablaufenlassen an der Luft und auf Ton noch gereinigt und sie dann über Chlorcalcium bewahrt.

Die Dibrom-propionsäure rührt von meinen früheren Versuchen her; sie ist zerrieben über Chlorcalcium auf Ton bewahrt worden.

Zu den Gefrierpunkts- und Siedepunkts-Bestimmungen habe ich die von Beckmann¹⁾ in seinen Abhandlungen und die von Luther und Drucker in Ostwald-Luthers Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen gegebenen Anweisungen möglichst befolgt, und bei den Siedebestimmungen habe ich den Apparat Fig. 193 auf S. 283 a. a. O. benutzt.

Zur Erreichung des regelmäßigen Siedens habe ich bis 14 g Granaten, Platin und zuweilen noch ein Capillarrohr benutzt.

Zur Berechnung der Resultate beider Methoden diene die Formel $M = \frac{k \cdot s \cdot 1000}{\Delta L}$. s sind die abgewogenen Substanzen, welche sukzessiv eingebracht sind, Δ die beobachteten Gefrierpunkts-Erniedrigungen oder Siedepunkts-Erhöhungen und L die Gewichte der betreffenden Lösungsmittel; k sind die auf 1000 g Lösungsmittel berechneten Konstanten, also $\frac{1}{10}$ der ursprünglich von Raoult²⁾ und auch von Beckmann³⁾ benutzten, welche auf 100 g Lösungsmittel bezogen sind⁴⁾.

Bei einigen Beispielen sind die ausführlichen Einzeldaten, bei den übrigen Bestimmungen nur die erhaltenen Molekulargewichte angeführt.

¹⁾ z. B. Ph. Ch. 18, 510 [1895].

²⁾ s. o. und s. a. B. Tollens und F. Mayer, B. 21, 1566 [1888].

³⁾ B. 47, 2875 [1914].

⁴⁾ Für Überlassung des Beckmannschen Thermometers spreche ich Hrn. Prof. Dr. Süchting in Münden meinen besten Dank aus

A. Gefrierpunkts-Methode.

I. Monochlor-essigsäure, $C_2H_3ClO_2$, 94.5 (94.484).a) Lösungsmittel Wasser ($k = 1.86$).

L	s	Δ	M	Bemerkungen
27.24 g	0.3038 g	0.229°	90.6	Die Monochlor-essigsäure war durch freiwillige Verdunstung einer Benzol-lösung wiedergewonnen.
	+ 0.4105 »	0.512°	90.0	
	+ 0.3102 »	0.775°	90.3	

Zwei andere Versuche mit Anwendung eines nur in $1/10$ Grade getheilten Thermometers gaben als M 83.6 und 61.8—62.5.

b) Lösungsmittel Benzol (puriss. von Kahlbaum) ($k = 5$).

20.79 g	0.3297 g	0.460°	172.4
	+ 0.3312 »	0.887°	179.2

c) Lösungsmittel Äthylenbromür ($k = 12$).

46 175 g	0.5020 g	0.659°	198.3	Nach dem Erhitzen des Apparates samt Thermometer in Wasserdampf auf ca. 75° und neuem Bringen in Eiswasser war der Thermometerstand nahezu derselbe wie vorher.
	+ 0.4756 »	1.226°	207.2	
	+ 0.4551 »	1.669°	223.1	

II. Dibrom-propionsäure, $C_3H_4Br_2O_2$, 232 (231.872).a) Lösungsmittel Wasser ($k = 1.86$).

L	s	Δ	M	Bemerkungen
23.875 g	0.3076 g	0.094°	254.9	
	+ 0.3908 »	0.246°	221.2	
	+ 0.3249 »	0.425°	187.6	

b) Lösungsmittel Benzol ($k = 5$).

22.41 g	0.2966 g	0.18°	367.6
	+ 0.3006 »	0.356°	373.0

Zwei weitere Versuche gaben als M 364.1 und 404.7, sowie 432.4—436.3.

c) Lösungsmittel Äthylenbromür ($k = 12$).

45.335 g	0.4031 g	0.309°	345.2	Nach dem Erhitzen des Apparates ohne das Thermometer im Wasserbade auf ca. 91° war in Eiswasser der Thermometerstand nahezu derselbe wie vorher.
	+ 0.3997 »	0.566°	375.4	
	+ 0.4026 »	0.791°	403.4	

B. Siedepunkts-Methode.

Die Anwendung von siedendem Wasser schien bei den Chlor oder Brom enthaltenden Säuren bedenklich zu sein, weil von der Monochlor-essigsäure bekannt ist (s. u.), daß sie sich, wenn auch langsam, mit Wasser zu Glykolsäure und HCl umsetzt, und weil man von der α - β -Dibrom-propionsäure Umsetzungen zu Brom-milch-

säure, Brom-acrylsäure¹⁾ oder zu Glycerinsäure unter Abscheidung von HBr oder 2 HBr vermuten kann.

Die so entstehenden Substanzen müssen die Siedepunktserhöhungen vergrößern und folglich bei Anwendung der gewöhnlichen Konstanten und Berechnungen die Molekulargewichts-Zahlen verringern.

Ich habe dies bei einigen Siedeversuchen bestätigt gefunden, und zwar in geringerem Maße bei der Monochlor-essigsäure und in größerem Maße bei der Dibrom-propionsäure, denn in der Tat sind, wie die Chlor- und Brombestimmungen in den nach den Siedeversuchen gebliebenen Flüssigkeiten gezeigt haben, bei der Monochlor-essigsäure in recht geringem Grade und bei der Dibrom-propionsäure in höherem Grade die genannten Zersetzungen eingetreten.

I. Monochlor-essigsäure, $C_2H_3ClO_2$, 94.5.

a) Lösungsmittel Wasser ($k = 0.519$).

L	s	Δ	M
1. 16.48 g (zur Ber. 16.28 g)	0.3553 g + 0.2814 » + 0.3260 »	0.165° 0.275° 0.375°	68.6 74.2 82.1

Nach Beendigung dieser Bestimmungen wurde noch 25 Minuten weiter gekocht, worauf $\Delta = 0.425^\circ$ war. Die mit Wasser herausgespülte Flüssigkeit gab mit Silbernitrat 0.0312 g AgCl oder 1.87% des in 0.9657 g $C_2H_3ClO_2$ enthaltenen Chlors²⁾.

2. Eine andere Bestimmung gab $M = 150.1$ und 108.7; nach Beendigung derselben und ohne weiteres Kochen wurden 0.0088 g AgCl oder 0.59% des in 0.8505 g $C_2H_3ClO_2$ enthaltenen Chlors erhalten.

b) Lösungsmittel Äther (mit Natrium gereinigt) ($k = 2.1$).

L	s	Δ	M
1. 13.25 g (zur Berechnung 13 g)	0.1658 g + 0.1725 » + 0.1979 » + 0.1907 »	0.300° 0.660° 1.011° 1.350°	89.3 87.7 90.9 89.4

2. $M = 83.1 - 91.3$.

¹⁾ Münder und Tollens (A. 167, 229 [1873]) fanden, daß ein Teil des Broms »merkwürdig lose« gebunden ist.

²⁾ Fittig und Thomson (A. 200, 76 [1879]) fanden, nach 1-stündigem Kochen 2.9% des vorhandenen Chlors als abgespalten.

c) Lösungsmittel Aceton (puriss. von Kahlbaum) ($k = 1.7$).

L	s	Δ	M
1. 12.07 g (zur Ber. 11.87 g)	0.1562 g + 0.1703 » + 0.1830 » + 0.1904 »	0.20° 0.45° 0.735° 1.020°	111.9 103.9 99.3 98.3
2. $M = 85.4-89.0$.			
3. $M = 92.2-93.8$.			
4. $M = 90.0-126$	} Nicht mit Beckmanns Thermometer ausgeführt.		
5. $M = 78.6-98.2$			

d) Lösungsmittel Benzol ($k = 2.7$).

1. 15.92 g (zur Ber. 15.7 g)	0.1743 g + 0.2057 » + 0.2041 » + 0.2158 »	0.185° 0.380° 0.575° 0.746°	162.3 172.0 163.9 184.4
2. $M = 177.8$	} Nicht mit Beckmanns Thermometer ausgeführt.		
3. $M = 163.3-172.9$			
4. $M = 137.6-174.3$			

II. Dibrom-propionsäure, $C_3H_4Br_2O_2$, 232.a) Lösungsmittel Wasser ($k = 0.519$).

L	s	Δ	M
1. 17.13 g (zur Ber. 16.93 g)	0.2992 g + 0.3039 » + 0.3058 »	0.11° 0.225° 0.290°	83.4 82.1 96.1

Nach weiterem 25 Minuten langem Kochen war $\Delta = 0.39^\circ$, und es wurden 0.6067 g AgBr = 0.2582 g Br oder 41.28% des in der Dibrom-propionsäure vorhanden gewesenen Broms erhalten.

Die starke Zersetzung der Dibrom-propionsäure beim Kochen mit Wasser und das Vorhandensein der entstandenen Säuren und von HBr in den Flüssigkeiten erklärten die starken Siedepunktserhöhungen, und die mit der gewöhnlichen Konstante 0.519 gefundenen niedrigen Molekulargewichtszahlen. Weitere Berechnungen sind wohl nutzlos.

2. Eine andere Bestimmung gab $M = 52.7, 75.5, 113.9$ und (ohne Verlängerung des Kochens) als AgBr 23.10% des in der Dibrom-propionsäure vorhanden gewesenen Broms.

b) Lösungsmittel Äther ($k = 2.1$).

L	s	J	M
1. 13.66 g (zur Ber. 13.4 g)	0.2075 g + 0.2455 » + 0.2301 » + 0.2217 »	0.166° 0.366° 0.538° 0.711°	195.9 194.0 199.0 199.4

c) Lösungsmittel Aceton ($k = 1.7$).

15.41 g (zur Ber. 15.21 g)	0.2139 g + 0.1921 » + 0.2071 » + 0.1964 »	0.150° 0.278° 0.375° 0.461°	199.1 201.6 225.7 242.4
-------------------------------	--	--------------------------------------	----------------------------------

d) Lösungsmittel Benzol ($k = 2.7$).

1. 15.62 g (zur Ber. 15.4 g)	0.1946 g + 0.2056 » + 0.2069 » + 0.2119 »	0.170° 0.260° 0.375° 0.460°	200.7 269.9 282.1 312.2
---------------------------------	--	--------------------------------------	----------------------------------

2. $M = 265.5 - 334.9$.

Als Mittel der für M angegebenen Zahlen kann man Folgendes annehmen:

A. Gefriermethode.
Lösungsmittel.

	Wasser	Benzol	Äthylen- bromür
I. Monochlor-essigsäure (ber. 94.5) . . .	90	175	209
II. Dibrom-propionsäure (ber. 232) . . .	221	400	375

B. Siedemethode¹⁾.

	Äther	Aceton	Benzol
I. Monochlor-essigsäure (ber. 94.5) . . .	89	96	167
II. Dibrom-propionsäure (ber. 232) . . .	197	215	278

Es haben sich also, in Übereinstimmung mit Tanatar bei den kryoskopischen Bestimmungen in Wasser, die einfachen Molekulargewichte 94.4 und 232, zwar nicht so genau wie wünschenswert, aber doch so weit ergeben, daß kein Zweifel an der einfachen Formel möglich ist.

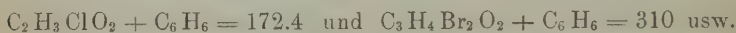
Dasselbe ist bei den ebullioskopischen Versuchen mit Äther und mit Aceton der Fall, sowie bei den Versuchen mit Monochlor-essigsäure, welche nur geringe Zersetzung gezeigt hat, auch mit Wasser.

¹⁾ Die Zahlen der Bestimmungen mit Wasser sind nicht zu berücksichtigen.

Aus den kryoskopischen und ebullioskopischen Versuchen mit Benzol und mit Äthylenbromid ergeben sich dagegen (in Übereinstimmung mit Paternò) größere Zahlen, welche man bei der Monochlor-essigsäure allenfalls mit dem doppelten Molekulargewicht in Verbindung bringen kann, welche aber kleiner als das letztere sind. Bei der Dibrom-propionsäure erreicht die mit Benzol und mit Äthylenbromür gefundene Mittelzahl ebenfalls nicht das doppelte Molekulargewicht (464).

Die mit Benzol und mit Äthylenbromür erhaltenen Zahlen und Molekulargewichte gehören also zu den schon von Raoult¹⁾ und dann von Paternò²⁾ als besonders bezeichneten; in diesen Lösungsmitteln sind (speziell bei vielen Säuren) die molekularen Erniedrigungen oder Erhöhungen der Temperatur nahezu die Hälfte der normalen.

Man kann sich hiermit begnügen, man kann aber auch vermuten, daß sich zwischen den beiden Säuren und Benzol (vielleicht auch mit Äthylenbromür) lose Doppelverbindungen bilden, welche bei der Gefriermethode und bei der Siedemethode ihren Einfluß äußern. In der Tat sind die Mol.-Gewichte von:



Beim freiwilligen Verdunsten der betreffenden Benzollösungen ist übrigens die Monochlor-essigsäure als solche zurückgeblieben.

Als allgemeine Schlußfolgerung ergibt sich aus meinen wie aus Tanatars Untersuchungen, daß den stabilen und den labilen Modifikationen der Monochlor-essigsäure und der α, β -Dibrom-propionsäure in ihren Lösungen in Wasser, Äther, Aceton die einfachen Molekularformeln zukommen, und daß hierbei keine durch Wärme bewirkte Umwandlung nötig ist, denn nicht nur die kryoskopischen Versuche mit Wasser, sondern auch die ebullioskopischen Versuche mit Äther (Sdp. 34°) und Aceton (Sdp. 56°) sind bei Temperaturen unterhalb 63° , d. h. unterhalb der Umwandlungstemperatur der stabilen Modifikationen der Säuren in die labilen Modifikationen ausgeführt.

Die Krystallisationseigentümlichkeiten scheinen mit den Molekulargrößen nicht zusammenzuhängen.

Agrikulturchemisches Institut der Universität Göttingen.

¹⁾ A. ch. [6] 2, 80, 86 [1884]. ²⁾ G. 19, 658, 673 [1889].

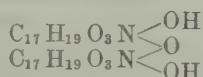
63. Martin Freund und Edmund Speyer: Beitrag zur Kenntnis des Morphins.

(Nach Versuchen von H. Herminghaus¹⁾.)

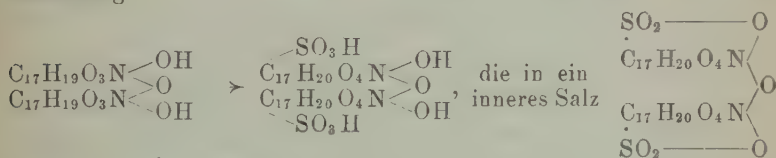
[Mitteil. aus dem Chem. Lab. der Univ. Frankfurt. Inst. des Phys. Vereins.]

(Eingegangen am 15. März 1915.)

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3$, haben wir vor einiger Zeit²⁾ die Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_4$ beobachtet, von welchem wir nachgewiesen haben, daß er als Aminoxyd, $C_{17}H_{19}O_3N:O$, aufzufassen ist. Weiter haben wir gezeigt³⁾, daß dies Aminoxyd bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in eine Verbindung $C_{34}H_{40}N_2S_2O_{15}$ übergeht, welche die Eigenschaften einer starken Säure besitzt. Zur Erklärung dieses Verhaltens kann man annehmen, daß zunächst zwei Mol. Morphin-oxyd zu einer bimolekularen Verbindung zusammentreten:



in der Weise, wie dies auch von Moßler⁴⁾ für das bimolekulare Kodein-oxyd angenommen worden ist. Treten nun in diese bimolekulare Verbindung unter dem Einfluß der Schwefelsäure zwei Sulfogruppen substituierend ein, und wird im Kern des Morphinmoleküls gleichzeitig je ein Mol. Wasser aufgenommen, so käme man zu der Verbindung:



übergehen kann. Diese Verbindung soll als Morphin-hydrat-oxyd-sulfo-säure bezeichnet werden. Da die basischen Eigenschaften vollkommen neutralisiert erscheinen, in jedem Morphincomplex sich aber ein Phenolhydroxyl befindet, so werden die sauren Eigenschaften des letzteren jetzt ungeschwächt zum Vorschein kommen, wodurch sich die Löslichkeit des Produktes in Ammoniak und Soda erklären

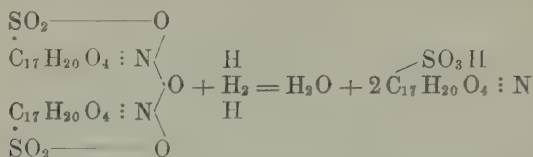
¹⁾ Vergl. Heinrich Herminghaus, Zur Kenntnis des Berberins und Morphins. Inaug.-Diss., Erlangen 1913.

²⁾ B. 43, 3310 [1910].

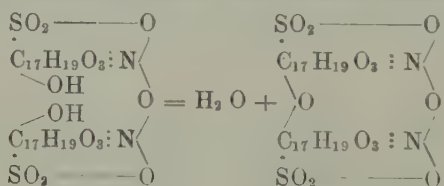
³⁾ B. 44, 2342 [1911].

⁴⁾ B. 44, 105 [1911].

ließe. Daß eine Formel, wie sie hier angenommen, eine gewisse Berechtigung hat, geht aus dem Verhalten der bimolekularen Morphinhydratoxydsulfosäure gegen schweflige Säure hervor. Wie wir¹⁾ gefunden haben, wird dabei eine neue Verbindung von der Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_7S$ gebildet, deren Entstehung auf folgende Weise interpretiert werden kann:



Die Verbindung würde sich demzufolge vom Morphin in der Weise herleiten, daß ein Mol. Wasser an dessen Mol. addiert und eine Sulfo-Gruppe in den Kern eingetreten ist. Sie könnte demnach Morphinhydrat-sulfonsäure benannt werden. An welcher Stelle des Morphin-komplexes sich diese Veränderungen vollziehen, läßt sich vorläufig nicht sagen. In der Hoffnung, einen Beitrag zu dieser Frage liefern zu können, haben wir das Verhalten der bimolekularen Morphinhydratoxydsulfosäure gegen konzentrierte Schwefelsäure studiert und gefunden, daß dabei ein neues krystallinisches Produkt entsteht, dessen Analysen am besten auf die Zusammensetzung $C_{34}H_{38}N_2S_2O_{14}$ hinweisen. Demzufolge wäre aus der bimolekularen Verbindung ein Mol. Wasser ausgetreten, was in folgender Weise vor sich gehen könnte:



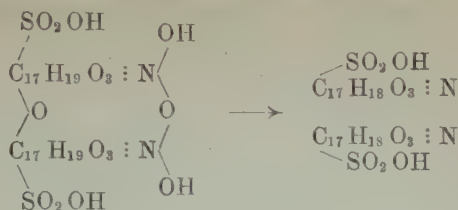
Die beiden Morphinkomplexe wären demnach ätherartig untereinander gebunden, und man könnte die Substanz als Anhydroderivat der Morphinhydrat-oxyd-sulfonsäure auffassen. Diese Verbindung scheint in der Tat noch ein Aminoxyd zu sein, denn sie läßt sich mit schwefliger Säure reduzieren, wobei ein krystallinischer Körper erhalten wird, dessen Analysen auf die Zusammensetzung:



hinweisen. Dies wäre die Zusammensetzung einer monomolekularen Morphin-sulfonsäure, deren Entstehung durch Abtrennung des am

¹⁾ B. 44, 2342 [1911].

Stickstoff hängenden Sauerstoffs unter gleichzeitiger Abspaltung von ein Mol. Wasser aus dem Kern gedacht werden könnte.



Herstellung von Morphin-oxyd.

Wir fanden schon früher¹⁾, daß bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Morphin dieses in ein Aminoxyd von der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}\text{O}_4$ übergeführt wird. Der genaue Verlauf dieser Oxydationsmethode ist folgender:

20 g fein pulverisiertes Morphin werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit 20 cem 30 proz. Wasserstoffsuperoxyd digeriert. Hierbei geht das Morphin unter Aufschäumen in Lösung, während gleichzeitig das Aminoxyd sich abzuschcheiden beginnt. Zu Ende der Oxydation erhält man eine dickflüssige, schwach gelb gefärbte Masse. Diese wird mit absolutem Alkohol angerührt, abgesaugt und so lange mit Alkohol nachgewaschen, bis das ablaufende Filtrat Jodkalium-Stärkelösung nicht mehr bläut. Die Ausbeute war nicht quantitativ: bei mehreren Versuchen wurden aus 40 g Morphin 28–30 g Morphinoxid erhalten. Es wurde daher das Filtrat untersucht und zu diesem Zweck im Vakuum eingedampft. Aus der konzentrierten Lösung schieden sich weiße Krystalle ab, die nach dem Trocknen den Schmp. 273° zeigten. Dieser ausgeschiedene Körper gab mit verdünnter Salpetersäure verrieben ein Nitrat, das aus Wasser umkrystallisiert, in schönen langen Stäbchen sich abschied. Das bei 150° getrocknete Nitrat schmolz bei 208° und erwies sich identisch mit dem von uns früher dargestellten Morphin-oxyd-Nitrat. Der beim Eindampfen des Filtrats im Vakuum ausgeschiedene Körper ist also reines Morphin-oxyd. Auf diese Weise konnte die Ausbeute an Morphinoxid aus 40 g Morphin auf 38 g verbessert werden. Bequemer läßt sich das im Filtrat enthaltene Morphinoxid durch Zugabe von Äther abscheiden, wobei es fast quantitativ ausfällt.

Herstellung von Morphin-hydrat-oxyd-sulfonsäure.

Wie früher gefunden, liefert das Morphinoxid in analoger Weise wie das Kodeinoxid mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt eine Oxydsulfosäure von der Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_{15}\text{N}_2\text{S}_2$, welche bei Digestion mit schwelliger Säure in eine Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_7\text{S}$ übergeführt wird. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

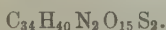
¹⁾ B. 43, 3312 [1910].

18 g bei 110° getrocknetes Morphinoxid werden nach und nach in ein erkaltetes Gemisch von 90 ccm Essigsäureanhydrid und 9 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Zur vollständigen Lösung wird kurze Zeit zum Sieden erhitzt und alsdann die noch heiße Lösung mit etwa 300 ccm Alkohol portionsweise zersetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis ein weißer krystallinischer Körper sich abzuscheiden beginnt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert; das Filtrat wird wiederholt eingedampft und mit neuen Mengen Alkohol versetzt, bis keine Abscheidung mehr erfolgte. Der abfiltrierte Körper wurde mit Alkohol und Äther gewaschen; er erwies sich als schwefel- und stickstoffhaltig. Da er in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war, wurde er zwecks Reinigung in Ammoniak gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt.

Der Körper krystallisiert in schönen, langgestreckten Nadeln, die sich gegen 280° allmählich schwärzen. Die Ausbeute betrug 23 g, die Reaktion verläuft also quantitativ.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

0.2040 g Sbst.: 0.3955 g CO₂, 0.1003 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 0.3917 g CO₂, 0.1011 g H₂O. — 0.1309 g Sbst.: 0.2532 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1646 g Sbst.: 0.3171 g CO₂, 0.0780 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 0.2482 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.2411 g Sbst.: 0.4628 g CO₂, 0.1120 g H₂O. — 0.2670 g Sbst.: 0.1742 g BaSO₄. — 0.1081 g Sbst.: 3.5 ccm N (15°, 708 mm).



Ber. C 52.31,

H 5.12,

Gef. » 52.85, 52.89, 52.76, 52.56, 52.33, 52.34, » 5.46, 5.56, 5.32, 5.26, 5.40, 5.16,

Ber. N 3.59, S 8.2.

Gef. » 3.50, » 8.96.

Die Morphinhydratoxydsulfonsäure reduziert Fehlingsche Lösung. Wird die Säure längere Zeit unter Rückfluß mit Alkali gekocht, dann mit Salzsäure versetzt und abfiltriert, so gibt die klare, salzsaure Lösung auf Zusatz von Bariumchlorid-Lösung eine Fällung von Bariumsulfat. Gibt man zu der reinen Morphinhydrat-oxydsulfonsäure wenig verdünnte Salpetersäure, so löst sich erstere hierbei vollkommen mit gelbrötlicher Farbe auf. Nach kurzer Zeit, besonders leicht beim Abkühlen, krystallisieren aus der Lösung feine gelbe Nadeln aus, die auf Ton gepreßt farblos werden. Dieser Körper ist sehr empfindlich, auf Zusatz von Alkali färbt er sich tiefrot und zersetzt sich. Wird eine Spur des Körpers auf dem Platinspatel über die Flamme gebracht, so tritt Verpuffung ein.

Behandlung der Morphin-hydrat-oxyd-sulfonsäure mit schwefliger Säure.

1 g Sulfonsäure wurde in der Wärme mit wäßriger schwefliger Säure behandelt, bis völlige Lösung eingetreten war. Beim Erkalten und Verdunsten krystallisierte eine Substanz in harten Prismen aus,

die in Wasser schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt dieser Morphinhydratsulfonsäure liegt oberhalb 300°. Das Analysenmaterial wurde aus Wasser umkrystallisiert und bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analysen gaben folgende Werte:

0.2048 g Sbst.: 0.3982 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.2172 g Sbst.: 0.4268 g CO₂, 0.1082 g H₂O. — 0.2138 g Sbst.: 0.1420 g BaSO₄.

C₁₇H₂₁NO₇S. Ber. C 53.24, H 5.57, S 8.35.
Gef. » 53.02, 53.25, 53.57, » 5.36, 5.26, 5.27, » 9.1.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Morphin-hydrat-oxyd-sulfonsäure.

5 g reine Morphinhydratoxydsulfonsäure wurden mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.84) versetzt und 5 Minuten auf einer Temperatur von 110° erhalten. Die noch heiße schwefelsaure Lösung wurde in 40 ccm Wasser gegossen und durch Reiben die Krystallisation herbeigeführt. Nachdem der Körper sich abgeschieden hatte, wurden noch 60 ccm Wasser hinzugegeben und die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert. Häufig scheidet sich der Körper zuerst ölig ab, doch durch mäßiges Erwärmen und Anreiben tritt Krystallisation ein. Unter dem Mikroskop erscheinen zunächst kleine kugelige Gebilde, die sich allmählich in feine Krystallnadeln verwandeln.

Der Körper färbt sich bei 250° schwarz und zersetzt sich langsam bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure. Da der Körper in den meisten organischen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich ist, und auch durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure eine Zersetzung erleidet, so wurde das aus analysenreiner Morphinhydratoxydsulfonsäure gewonnene Produkt, ohne daß es weiter gereinigt worden wäre, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Analyse gebracht.

0.1646 g Sbst.: 0.3273 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.1572 g Sbst.: 0.3105 g CO₂, 0.0687 g H₂O.

C₃₄H₃₈N₂O₁₄S₂. Ber. C 53.6, H 4.9.
Gef. » 54.23, 53.85, » 4.93, 4.9.

Wird dies Anhydroderivat der Morphinhydratsulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure verrieben, so krystallisiert ein schöner, gelber Körper in Nadeln aus, die auf Ton gebracht farblos werden. Der Körper ist sehr zersetzlich.

Einwirkung von schwefliger Säure auf das Anhydroderivat der Morphin-hydrat-oxyd-sulfonsäure.

1 g Sulfonsäure wird mit 50 ccm wäßriger, schwefliger Säure aufgeschlämmt und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung

erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert ein gelblichgrüner Körper in feinen Nadeln aus. Der Körper ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich und erleidet bereits beim Kochen mit Wasser Zersetzung. Selbst durch Auflösen des Körpers in Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Zersetzung ein. Am besten ließ sich der Körper noch aus einem Gemisch von verdünnter Essigsäure und schwefliger Säure umkrystallisieren, wobei er in schönen Nadeln zum Vorschein kommt, die sich bei 275° schwarz färben.

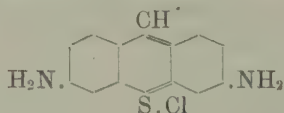
0.2132 g Sbst.: 0.4421 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.1833 g Sbst.: 0.3791 g CO₂, 0.0873 g H₂O.

C₁₇H₁₉NO₆S. Ber. C 55.9, H 5.2.
Gef. » 56.55, 56.41, » 5.22, 5.33.

64. P. Ehrlich und Hugo Bauer: Über 3.6-Diamino-seleno-pyronin (3.6-Diamino-xantho-selenonium).

[Aus der Chem. Abteil. des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 22. März 1915.)

Nachdem die Darstellung und biologische Untersuchung des 1.3-Diamino-phenazselenoniumchlorids als eines Vertreters der Selenazin-Farbstoffe durchgeführt war¹⁾, erschien es Ehrlich wünschenswert, auch in der Pyronin-Reihe den Einfluß ringförmig gebundenen Selens auf Eigenschaften und Wirkung der Farbstoffe kennen zu lernen. Da für biologische Zwecke, wie schon früher¹⁾ erwähnt, Farbstoffe mit unsubstituierten Aminogruppen sich als geeigneter erwiesen hatten, wurde von vornherein die Darstellung eines derartigen Seleno-pyronins ins Auge gefaßt. Als einziges Analogon hierzu war nur das 3.6-Diamino-thiopyronin bekannt, das



Kehrmann und Löwy²⁾ unter Anwendung einer Methode Sandmeyers³⁾ durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd, S₂O₃, auf das diacetylierte 3.6-Diamino-diphenylmethan in sehr schlechter Ausbeute erhalten hatten.

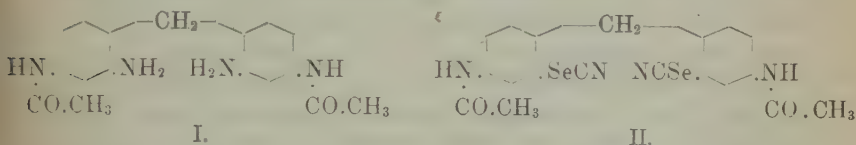
¹⁾ B. 47, 1873 [1914].

²⁾ B. 45, 290 [1912].

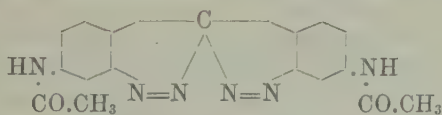
³⁾ D. R.-P. 65739.

Eine Übertragung dieser Reaktion auf das Selen schien wenig aussichtsvoll, da ein dem Schwefelsesquioxid entsprechendes Selenoxyd, Se_2O_3 , nicht bekannt ist. Die in dieser Richtung angestellten Versuche verliefen auch durchaus negativ. Deshalb wurde in Anwendung der schon früher¹⁾ beschriebenen Methode versucht, das Selen über die Amino-Gruppe einzuführen und dann den Selenoxanthon-Ring zu schließen. In der Tat ließ sich auf diese Weise das Ziel erreichen, wenn auch die genauere Aufklärung der einzelnen Phasen der Reaktion leider nicht gelang.

Als Ausgangsmaterial diene das schon von H. Duval²⁾ beschriebene *p,p'*-Diacetyldiamino-*o,o'*-diamino-diphenylmethan (I.), dessen Darstellung verbessert wurde.



Durch Einwirkung von Selen-cyankalium auf die Bisdiazoverbindung dieser Substanz in essigsaurer Lösung wurde ein Produkt erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel II hätte entsprechen sollen. Leider gelang es nicht, aus dem Rohprodukt eine Substanz von einheitlicher oder auch nur konstanter Zusammensetzung zu isolieren, die sich dieser oder einer anderen Formel angepaßt hätte. Die starke Verunreinigung des Reaktionsproduktes ist durch die schon von Duval festgestellte Veränderlichkeit der Bisdiazoverbindung zu erklären, die zu Endo-bisazo-Verbindungen:



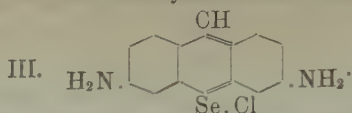
führt. In essigsaurer Lösung scheint diese Umwandlung besonders begünstigt zu sein.

Das Rohprodukt wurde durch Auskochen mit Alkohol in einen leicht und schwer löslichen Anteil zerlegt, von denen der letztere sich in das Pyronin überführen ließ, während der erstere, dem ein widerlicher Geruch anhaftete, nicht weiter untersucht wurde. Der Ringschluß ließ sich durch Erwärmen mit konzentrierter Säure, am besten Schwefelsäure, bewerkstelligen, wobei gleich-

¹⁾ B. 46, 92 [1913].

²⁾ Bl. [4] 7, 530 [1910].

zeitig Abspaltung der beiden Acetylreste und Oxydation zum Farbstoff eintrat, der als Chlorhydrat isoliert wurde:



Im Gegensatz zum Zwischenprodukt ließ sich der Farbstoff in analysenreinem Zustande als schön krystallisierter Körper erhalten. In chemischer Beziehung stimmen die Eigenschaften des Selenopyronins fast vollkommen mit denen des Thiopyronins überein, hingegen unterscheidet sich der Selenfarbstoff charakteristisch durch das Fehlen der Fluorescenz. Die Nuance ist sowohl in Lösung als auch in der Ausfärbung bedeutend blaustichiger als beim 3.6-Diamino-thiopyronin. Es zeigt sich also auch in diesem Falle die farbvertiefende Wirkung des Selen.

Hr. Dr. Benda hatte die Güte, im Laboratorium der Firma Cassella & Co. vergleichende Färbungen mit Thio- und Selenopyronin ausführen zu lassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Der Vergleich ergab, daß Thiopyronin auf Seide ein schönes, fluorescierendes Rosa färbt, das etwas gelber und weniger klar ist als bei Rhodamin 6 G. Das Selenopyronin hingegen färbt viel blaustichiger, außerdem weniger klar, etwa wie »Cerise«, und nicht fluorescierend. Die Waschechtheiten der Seidefärbungen sind bei beiden Farbstoffen schlecht.

Auf tannierter Baumwolle gibt Thiopyronin ein reines Gelbrot, Selenopyronin ein bläuliches, an Safranin erinnerndes Rot, beide Färbungen sind gut waschecht.

Die Lichtechtheit des Selenopyronins ist noch schlechter als die des Thiopyronins, besonders auf tannierter Baumwolle.

Die biologische Untersuchung ergab, daß bei Trypanosomen-Erkrankungen eine nur vorübergehende Heilung erzielt wird. Die Toxizität für Mäuse beträgt nach Untersuchungen von Frl. Leupold bei Thiopyronin etwa $\frac{1}{2500}$ g, bei Selenopyronin etwa $\frac{1}{3000}$ g pro 20 g Gewicht. Eine besonders auffallende Erscheinung bildete das Auftreten starker Ödeme, die bei Mäusen durch beide Farbstoffe hervorgerufen wurden.

Experimentelles.

o,o'-Dinitro-*p,p'*-diamino-diphenylmethan.

Bei der Darstellung dieser Substanz, die sich nach den von Schnitzspahn¹⁾, Duval²⁾ und letzthin von Benda³⁾ gemachten

¹⁾ J. pr. [2] 66, 318. ²⁾ Bl. [4] 7, 529 [1910]. ³⁾ B. 45, 1791 [1912].

Angaben leicht in quantitativer Ausbeute erhalten läßt, wurde die Beobachtung gemacht, daß bei einer gewissen Konzentration der schwefelsauren Lösung die Substanz als Sulfat in guter Ausbeute und reinem Zustande ausfällt, ein Umstand, der die sonst schwierige Reinigung des Präparates sehr erleichtert. Die Vorschrift ist folgende:

10 g *p,p'*-Diamino-diphenylmethan werden in 500 ccm konzentrierter Schwefelsäure ohne Rücksicht auf die eintretende Erwärmung aufgelöst und mit einer Mischung von 42 ccm 100-proz. Salpetersäure mit 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei einer unter 0° liegenden Temperatur nitriert. Beim folgenden Verdünnen mit 6–7 l Wasser kristallisiert das Dinitro-Produkt als Sulfat aus. Ausbeute 158 g.

Aus dem Sulfat wird mit Ammoniak leicht die Base in reinem Zustande erhalten. Die schwefelsäure Mutterlauge des Sulfats gab beim Füllen mit Ammoniak noch 33.5 g eines weniger reinen Produkts.

Das Diacetyl-Derivat¹⁾ wurde dargestellt durch Auflösen von 58 g ($\frac{1}{5}$ Mol) Dinitro-diamino-diphenylmethan in 290 ccm heißem Eisessig, dem 15 g wasserfreies Na-Acetat zugesetzt waren, und allmählichen Zusatz von 47 ccm Essigsäureanhydrid zur heißen Lösung. Die Flüssigkeit wurde noch warm in viel Wasser eingerührt und das ausgeschiedene Acetylderivat samt seiner Mutterlauge bis fast zum Sieden erhitzt, wodurch das folgende Absaugen sehr erleichtert wird. Ausbeute quantitativ.

o,o'-Diamino-*p,p'*-diacetyl-diamino-diphenylmethan
(Formel I).

Nach den Angaben von Duval²⁾ sind größere Mengen nicht zu erhalten. Folgendes Verfahren liefert zufriedenstellende Ausbeuten:

74.5 g *o,o'*-Dinitro-*p,p'*-diacetyl-diamino-diphenylmethan ($\frac{1}{5}$ Mol) werden in 1200 ccm Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 300 g Zinnchlorür und 300 ccm Salzsäure 1.19 kräftig gerührt. Die Temperatur steigt langsam an und wird bei 40° konstant erhalten. Der Nitrokörper geht allmählich in Lösung, und an seiner Stelle scheidet sich das Zinndoppelsalz des Reduktionsproduktes als schwach bräunlicher Niederschlag ab. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank wird der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, in etwa 1 l Wasser suspendiert und durch Einleiten von H₂S vom Zinn befreit. Das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat des Reduktionsproduktes ist zum größten Teil im Zinnschlamm enthalten und wird durch öfteres Auskochen mit heißem Wasser entzogen. Aus den vereinigten Filtraten vom Schwefelzinn wird mit Ammoniak die Base in weißen, dichten Flocken, die die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarren lassen, ausgefällt, abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

¹⁾ Bl. [4] 7, 529 [1910].

²⁾ l. c.

Die Ausbeute schwankt, weil eine teilweise Abspaltung des Essigsäurerestes während der Reduktion nicht zu vermeiden ist und beträgt im Durchschnitt 40 g.

o,o'-Bisdiazo-*p,p'*-diacetyl-diamino-diphenylmethan
+ Selencyankalium.

15.6 g *o,o'*-Diamino-*p,p'*-diacetyl-diamino-diphenylmethan ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in 120 ccm Wasser suspendiert und mit 37 ccm Salzsäure (1.12) versetzt. Zuerst erfolgt Lösung, dann krystallisiert das schwer lösliche Chlorhydrat aus. Nach Zugabe von Eis wird mit 20 ccm 5*n*-Natriumnitrit versetzt und so lange gerührt, bis das Chlorhydrat verschwunden ist und dem rotbraunen Niederschlag der Bisdiazo-Verbindung Platz gemacht hat. Dann fügt man soviel Natriumacetat-Lösung zu, daß die Reaktion auf Kongopapier verschwindet und vermischt sofort mit einer Lösung von 15 g Selencyankalium in wenig Wasser. Die auftretende Stickstoffentwicklung treibt die Flüssigkeit zu einem steifen Schaum auf, der durch Zusatz von etwas Äther zum Verschwinden gebracht wird. Man rührt noch 1 Stunde, läßt dann einige Stunden stehen, saugt den braunen Niederschlag ab und trocknet nach dem Auswaschen mit Wasser im Vakuum. Ausbeute 18 g.

Das Rohprodukt wurde einige Male, so lange noch etwas in Lösung ging, mit Alkohol unter Rückfluß ausgekocht. Ein dunkelbrauner, unlöslicher Rückstand blieb in geringer Menge zurück. Der erste Alkoholauszug gab beim Abdunsten eine dunkle, übelriechende Schmiere, die nicht weiter untersucht wurde. Die folgenden Auszüge ließen beim Einengen gelbe bis braune, sandige Niederschläge ausfallen, die amorph waren, sich nicht umkrystallisieren und auch durch öfteres Umlösen aus Alkohol sich nicht in eine Substanz von konstanter Zusammensetzung überführen ließen. Der Selengehalt blieb hinter dem für das erwartete Zwischenprodukt (Formel II) berechneten erheblich zurück. Bis 300° wurde kein Schmelzpunkt beobachtet.

Das gereinigte Zwischenprodukt wurde direkt weiter verarbeitet.

3.6-Diamino-seleno-pyronin
(3.6-Diamino-xantho-selenonium) (Formel III).

5 g Zwischenprodukt wurden in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von Essigsäure und Schwefeldioxyd intensiv rot färbte. Nach Ablauf dieser Zeit wurde durch Zusatz von 250 ccm Wasser der Farbstoff in roten Flocken abgeschieden, abgesaugt und mit Salzsäure 1.12 kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der größte Teil in Lösung ging. Die vom Rückstand abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und der

nunmehr als Chlorhydrat abgeschiedene Farbstoff abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 2.1 g.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Farbstoff in metallisch grünlänzenden Nadelchen erhalten.

0.1184 g Sbst.: 0.2154 g CO_2 , 0.0408 g H_2O . — 0.1296 g Sbst.: 10.9 ccn N (22°, 747 mm). — 0.3001 g Sbst.: 0.0764 g Se.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SeCl}$. Ber. C 50.40, H 3.55, N 9.05, Se 25.53.

Gef. » 49.62, » 3.85, » 9.53, » 25.46.

Der Farbstoff ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer mit roter Farbe und ohne Fluorescenz löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe, die beim Verdünnen mit wenig Wasser bestehen bleibt, während bei Zusatz von mehr Wasser der größte Teil des Farbstoffs ausfällt.¹⁾ Natriumnitrit liefert in salzsaurer Lösung eine fast farblose Diazoverbindung, die mit Resorcin oder R-Salz rot kuppelt. Natronlauge fällt die Base in blauroten Flocken, die in farbloser Form als Carbinol-Verbindung in Äther löslich ist. Die ätherische Lösung bildet beim Schütteln mit Säuren, auch mit Essigsäure, den Farbstoff zurück. Ammoniak wandelt nach längerem Stehen die Farbbase in die farblose Carbinolbase um. Ammoniumcarbonat fällt rote Flocken des Carbonats, das beim Erwärmen mit roter Farbe in Lösung geht. Jodid und Nitrat des Farbstoffs sind schwer löslich, unlöslich sind Bichromat und Chloroplatinat.

65. Hugo Bauer: Zur Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. März 1915.)

Eine brauchbare, zuverlässige Resultate liefernde Methode zur Bestimmung des Selens ist bisher nicht bekannt geworden¹⁾. Erst kürzlich wieder erwähnen Lesser und Weiß²⁾, daß sie auf Selenbestimmungen nach ihren bisherigen Erfahrungen keinen großen Wert legen. Auf der Suche nach einer genauen Methode habe ich die Verfahren von Frerichs³⁾, Becker und Jul. Meyer⁴⁾, sowie Michaelis und Röhmer⁵⁾ angewendet. Während ich mit den beiden erstge-

¹⁾ Vergl. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 2. Aufl. S. 299.

²⁾ B. 46, 2649 [1913]. ³⁾ Ar. 240, 656 [1902]. ⁴⁾ B. 37, 2551 [1904].

⁵⁾ B. 30, 2827, Anm. [1897].

nannten Methoden, die zur Abscheidung des Selen das Silberselenit benutzen, keine guten Resultate erzielte, erhielt ich mit der letzten, bei der das Selen in elementarem Zustande ausgefällt und gewogen wird, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln recht gut stimmende Analysen.

Nach den kurzen Angaben von Michaelis und Röhmer wird die Substanz mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure im Rohr auf 180° erhitzt, dann der in einen Kolben gespülte Rohrinhalt mit einem großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, wodurch alle Salpetersäure zerstört wird. Das Selen wird durch Zusatz von schwelligsaurem Natrium in der Hitze gefällt, abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Hierzu ist zu bemerken, daß der Überschuß an Salzsäure außerordentlich groß sein muß, wenn in kurzer Zeit eine völlige Zerstörung der Salpetersäure erreicht werden soll, etwa 100 ccm rauchende Salzsäure auf 1.5 ccm rauchende Salpetersäure. Das Kochen unter Rückfluß darf nicht unter Anwendung eines Kork- oder Gummistopfens erfolgen, weil diese nicht nur sehr rasch zerstört werden, sondern vor allen Dingen zu einer vorzeitigen Reduktion und Abscheidung von Selen Anlaß geben. Dieser Übelstand wird durch Benutzung eines Jenaer Kolbens mit angeschliffenem Rückflußkühler leicht vermieden.

Die Ausführung einer Selenbestimmung gestaltet sich folgendermaßen: 0.2—0.3 g Substanz werden im Einschlußrohr mit 1.5 ccm rauchender Salpetersäure 5 Stunden auf 250° erhitzt, bei schwer zerstörbaren Substanzen ist noch längeres Erhitzen erforderlich. Der Inhalt des Bombenrohres wird mit möglichst wenig Wasser unter Benutzung eines großen Trichters in einen Jenaer Rundkolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt gespült, mit 100 ccm Salzsäure 1.19 versetzt und nach Zugabe einiger Glasperlen so lange unter Rückfluß gekocht, bis im Kühler keine nitrosen Gase mehr zu bemerken sind und die Flüssigkeit farblos geworden ist, was etwa 1—3 Stunden beansprucht. Man filtriert nun in ein Becherglas, setzt eine klar filtrierte Lösung von 3 g Natriumsulfit (wasserfrei) hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis das Selen sich als schwarzer Niederschlag klar abgesetzt hat. Die Flüssigkeit muß noch deutlich nach schwelliger Säure riechen, andernfalls muß der Zusatz von Natriumsulfit wiederholt werden. Das abgeschiedene Selen wird in einen Gooch-Tiegel abfiltriert, chlorfrei gewaschen und bei 110 — 120° getrocknet.

Die Selenbestimmungen in der vorhergehenden Mitteilung, sowie in den früheren Abhandlungen¹⁾ sind nach dieser Methode ausgeführt.

¹⁾ B. 46, 92 [1913] und 47, 1873 [1914].

66. Hugo Bauer: Über Resorcin-arsinsäure und einige ihrer Derivate und Reduktionsprodukte.

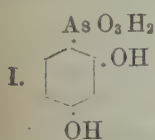
[Aus d. Chem. Abteilung des Georg Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. März 1915.)

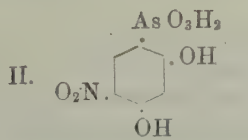
Im Verlaufe seiner Untersuchungen über organische Arsenverbindungen erschien es Ehrlich wünschenswert, arsenhaltige Abkömmlinge des Resorcins darzustellen und zu diesem Zweck die Arsenierung des Resorcins zu versuchen. Dabei zeigte es sich, daß Arsensäure schon bei Wasserbadtemperatur glatt auf Resorcin substituierend wirkt¹⁾. Die Leichtigkeit, mit der diese Reaktion erfolgte, war überraschend, da die bisher ausgeführten Arsenierungen bei einer Temperatur von 150—200° vor sich gingen²⁾, und veranlaßte weitere Versuche. Hierbei trat jedoch entweder die oxydierende Eigenschaft der Arsensäure in den Vordergrund, der Verbindungen wie Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol und Guajacol unterlagen, oder es trat überhaupt keine Reaktion bei diesen milden Bedingungen ein. Die *meta*-disubstituierten Verbindungen erscheinen bei dieser Arsenierung bevorzugt, denn außer Resorcin zeigten sich sein Mono- und Dimethyläther reaktionsfähig, dann auch *m*-Aminophenol in Form seines Carbäthoxy-Derivates. Die letzterwähnte Reaktion soll in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

Der Eingriff der Arsensäure in das Resorcin erfolgt in *ortho*-Stellung zur einen und *para*-Stellung zur anderen Hydroxylgruppe. Die Konstitution der so entstandenen Resorcin-arsinsäure (I.) ergibt sich aus den weiter unten angeführten Konstitutionsbeweisen ihres Dinitro-Derivates und der daraus erhaltenen Arsenoverbindung.

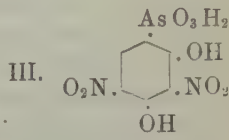
Durch Nitrieren in konzentriert-schwefelsaurer Lösung lassen sich nach einander zwei Nitrogruppen einführen; bei Temperaturen unter 0° tritt nur eine Nitrogruppe ein, eine zweite beim Erwärmen auf etwa 60°.



Resorcin-arsinsäure



2,4-Dioxy-5-nitro-phenyl-arsinsäure,
Nitro-resorcin-arsinsäure

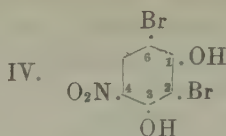


2,4-Dioxy-3,5-dinitro-phenyl-arsinsäure,
Dinitro-resorcin-arsinsäure.

¹⁾ D. R.-P. 272 690.

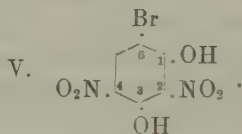
²⁾ Nur Indol (D. R.-P. 240 793) reagiert schon bei Wasserbad-Temperatur mit Arsensäure, wobei jedoch nicht der Benzolkern, sondern der Pyrrolkern in Reaktion tritt.

Beide Nitroverbindungen zeigen die bei Arsinsäuren schon oft beobachtete Eigenschaft, daß der Arsensäurerest durch Brom ersetzbar ist. Bei der Bromierung der Mononitro-Verbindung tritt noch ein zweites Atom Brom in den Kern und die so erhaltene Substanz



erwies sich als identisch mit dem von Dahmer¹⁾, sowie von Raiford und Heyl²⁾ dargestellten 2,6-Dibrom-4-nitro-resorcin.

Hiermit war die Stellung der Nitrogruppe in 5 (Formel II) festgelegt. Zweifelhaft konnte nur bleiben, welches von den beiden Bromatomen an Stelle des Arsensäurerestes getreten war. Hierüber gab die Bromierung der Dinitro-resorcin-arsinsäure Klarheit, die, wie die Analyse ergab, ein bisher unbekanntes Dinitro-brom-resorcin vom Schmp. 89—90° lieferte, dem nur folgende Formel zukommen kann:



2,4-Dinitro-6-brom-resorcin

Wenn der Arsensäurerest die Stellung zwischen den Hydroxylgruppen eingenommen hätte, so hätte bei der Bromierung das zuerst von Typke³⁾ erhaltene 2-Brom-4,6-dinitro-resorcin vom Schmp. 192,5° entstehen müssen. Aus der so festgelegten Konstitution der Dinitro-resorcin-arsinsäure folgt die Richtigkeit der oben für die Resorcin-arsinsäure selbst, wie für ihr Mononitro-Derivat angenommenen Formeln.

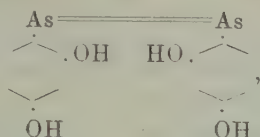
Kuppelt man Dinitro-resorcin-arsinsäure mit Diazo-*p*-nitranilin, so entsteht ein braunroter Farbstoff, der in Alkali schwer mit roter Farbe löslich ist und sich als frei von Arsen erweist. Die Azogruppe ist also an Stelle des Arsenrestes getreten. Die Resorcin-arsinsäure selbst und ihre Mononitro-Verbindung kuppeln dagegen, ohne den Arsenrest abzuspalten.

Das Hauptziel dieser Arbeit bildete die Darstellung der biologisch wichtigen Reduktionsprodukte, die zum Teil auf Schwierigkeiten

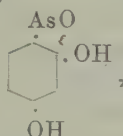
¹⁾ A. 333, 360 [1904]. ²⁾ Am. 44, 209 [1910].

³⁾ B. 16, 555 [1883].

stieß. Zeichnen sich schon die Reduktionsprodukte der 4-Oxy-phenyl-arsinsäure, $\text{OH} \cdot \langle \text{---} \rangle \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$, durch größere Unbeständigkeit im Vergleich zu den amino-substituierten Arsenverbindungen aus, so ist die Zersetzlichkeit bei den Reduktionsprodukten der Resorcin-arsinsäure so stark geworden, daß die Isolierung des Arseno-resorcins:



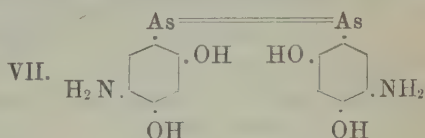
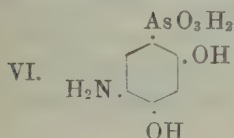
sowie des 2,4-Dioxy-phenyl-arsenoxyds:



in reinem Zustande nicht gelang.

Das zum Arsen in *ortho*-Stellung befindliche Phenol-Hydroxyl übt einen besonders nachteiligen Einfluß auf die Beständigkeit dieser Verbindungen mit dreiwertigem Arsen aus¹⁾.

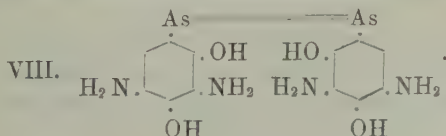
Die Einführung von Amino-Gruppen macht diese Komplexe bedeutend widerstandsfähiger. Die 2,4-Dioxy-5-nitro-phenyl-arsinsäure läßt sich durch partielle Reduktion zunächst in die zugehörige Aminosäure VI, durch weitere Reduktion in das



2,4-Dioxy-5-amino-phenyl-arsinsäure,
Amino-resorcin-arsinsäure

2,4,2',4'-Tetraoxy-5,5'-diamino-arsenobenzol (Formel VII) überführen.

Die durchgreifende Reduktion der Dinitro-resorcin-arsinsäure führte zum 2,4,2',4'-Tetraoxy-3,5,3',5'-tetramino-arsenobenzol:



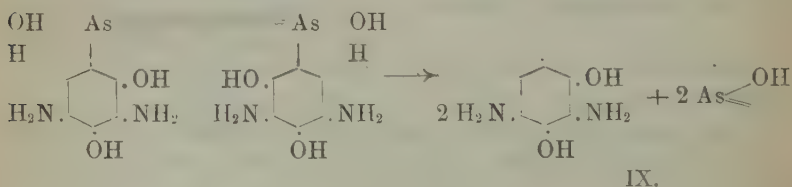
¹⁾ Die *ortho*-ständige Aminogruppe erhöht gleichfalls die Unbeständigkeit. Vergl. P. Karrer, B. 47, 2277 [1914]; s. weiter unten.

Die Verbindungen Formel VI, VII und VIII fallen dadurch auf, daß sie durch den Luftsauerstoff in alkalischer Lösung zu blauen Farbstoffen der Indophenol-Reihe oxydiert werden. Die *p*-Amino-phenol-Gruppierung, die diese Farbstoffbildung bedingt, erhöht auch die Toxizität der Verbindungen bedeutend und wurde durch Acetylierung der Aminogruppen ausgeschaltet.

Eigenartig ist das Verhalten der Arseno-Verbindung Formel VIII gegen salpetrige Säure. In salzsaurer Lösung entsteht mit Nitrit zunächst eine dunkle Fällung, dann eine hellgelbe Diazolösung, die mit Resorcin dunkelrot kuppelt. In essigsaurer Lösung entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag, der sofort tiefbraun wird und durch weiteres Behandeln mit Salzsäure und Nitrit nicht in die Diazo-Verbindung überzuführen ist. Der tiefbraune Niederschlag ist in Natronlauge mit ebensolcher Farbe löslich und stellt wahrscheinlich einen Farbstoff vom Bismarckbraun-Typus dar, der unter Abstoßung des Arsenrestes entstanden ist.

Ebenso tritt eine Abspaltung des Arsenrestes ein, wenn die Substanz in soda-alkalischer Lösung mit Diazo-*p*-nitranilin gekuppelt wird, wobei ein braunroter Farbstoff entsteht.

Die Arseno-Verbindungen Formel VII und VIII sind sowohl als Chlorhydrate wie auch als Natriumsalze in Wasser löslich und in der Kälte längere Zeit beständig. Erhitzt man dagegen die Lösungen der Chlorhydrate in reinem Wasser kurze Zeit, so tritt eine hydrolytische Abspaltung des Arsenrestes ein. Dieser Vorgang ist von Karrer¹⁾ bei dem 2.4.2'.4'-Tetraamino-arsenobenzol beobachtet worden. Im Falle des Tetraoxy-tetraamino-arsenobenzols (Formel VIII) entsteht als arsenfreies Spaltungsstück 2.4-Diamino-resorcin, das in Form seines Chlorhydrates isoliert und identifiziert werden konnte:

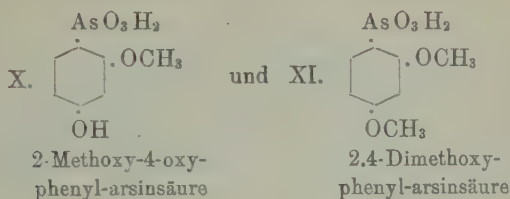


Die Bildung dieses Körpers ist zugleich ein neuer Beweis für die Konstitution der Verbindung. Das Verhalten des 2.4-Diamino-resorcins gegen salpetrige Säure ist dem des Tetraoxy

¹⁾ l. c.

tetraamino-arsenobenzols analog und wird im experimentellen Teil beschrieben.

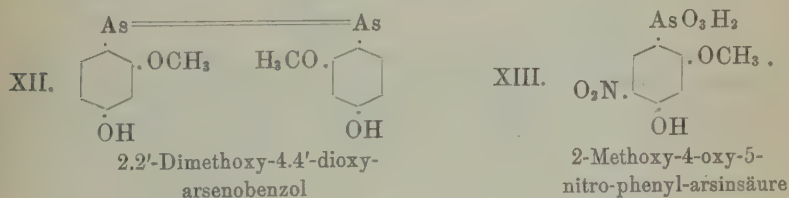
Ebenso wie Resorcin lassen sich auch sein Monomethyl- und sein Dimethyläther leicht mit Arsensäure in Reaktion bringen. Den dabei gebildeten Arsinsäuren kommen folgende Formeln zu:



Die Dimethoxy-phenyl-arsinsäure konnte auch durch Methylieren der Resorcin-arsinsäure erhalten werden, wenn auch nur in schlechter Ausbeute und nicht vollkommen reinem Zustande.

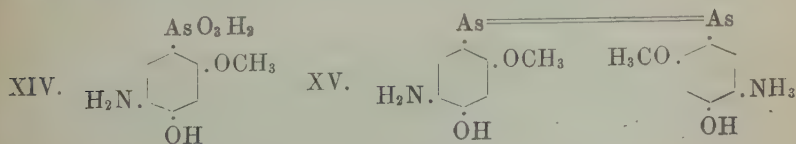
Im Gegensatz zur Resorcin-arsinsäure ist bei ihrem 2-Methyläther die Arsenoverbindung (XII.) gut zu erhalten und auch längere Zeit beständig.

Durch Nitrieren wurde aus dem 2-Methyläther eine Mononitro-Verbindung (XIII.) dargestellt.

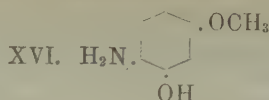


Hingegen gelang es nicht, eine zweite Nitrogruppe einzuführen, da bei allen Versuchen einer stärkeren Nitrierung der Arsenrest abgespalten wurde.

Die partielle Reduktion der Nitro-Verbindung führte zur 2-Methoxy-4-oxy-5-amino-phenyl-arsinsäure (Formel XIV), aus der durch weitere Reduktion 2,2'-Dimethoxy-4,4'-dioxy-5,5'-diamino-arsenobenzol (Formel XV) erhalten wurde.

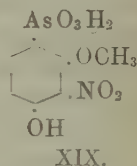
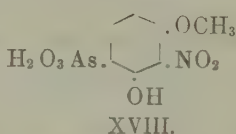
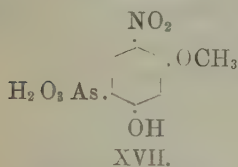


Die Spaltung des Chlorhydrats durch Erhitzen mit Wasser lieferte einen noch unbekannten Amino-resorcin-monomethyläther¹⁾, dem Formel XVI zukommen muß:

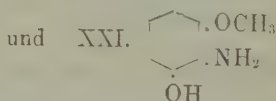
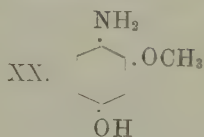


4-Amino-resorcin-1-methyläther

Bei der Aufstellung der letzten drei Konstitutionsformeln ist die Voraussetzung gemacht, daß bei der Arsenierung des Resorcin-monomethyläthers der Arsensäurerest nicht zwischen die beiden Hydroxylgruppen tritt, eine Annahme, die nach allem Vorhergehenden als sicher erscheint. Es bleibt dann noch die Entscheidung zu treffen, ob die Arsensäure die *para*-Stellung zur Hydroxyl- oder zur Methoxy-Gruppe aufgesucht hat. Berücksichtigt man noch, daß auch für den Eintritt der Nitro-Gruppe zwei Möglichkeiten vorhanden sind, so kommen außer Formel XIII noch folgende 3 Formeln für das Nitro-Derivat in Betracht:



Träfen die beiden ersten Formeln zu, so hätten bei der hydrolytischen Spaltung der Arseno-Verbindung die beiden folgenden Amino-resorcin-methyläther entstehen müssen, die beide schon bekannt sind²⁾:



Da dies nicht der Fall ist, ist hiermit bewiesen, daß die Arsenierung in *para*-Stellung zum freien Hydroxyl erfolgt ist und zu der Verbindung Formel X geführt hat. Bei der Nitrierung dieser Substanz waren die beiden Nitrokörper Formel XIII und XIX zu erwarten. Formel XIX wird hinfällig, da die Spaltung der Arseno-Verbindung dann zu der Substanz Formel XXI hätte führen müssen.

¹⁾ Henrich und Rhodius, B. 35, 1484 [1902] haben dieselbe Substanz in gelöster Form in Händen gehabt, aber nicht isoliert und untersucht. Das von Bechhold, B. 22, 2382 [1889] erhaltene, unreine Produkt, bei dem Bechhold dieselbe Konstitution vermutet, ist mit dem unsrigen nicht identisch.

²⁾ Henrich und Rhodius, B. 35, 1485 und 1479 [1902].

Die biologische Prüfung der Derivate und Reduktionsprodukte der Resorcin-arsinsäure ergab eine erhebliche Toxizität, die aber nicht mit einer entsprechenden Heilwirkung parallel ging.

Experimenteller Teil.

Resorcin-arsinsäure, 2,4-Dioxy-phenyl-arsinsäure (Formel I).

110 g Resorcin wurden mit 171 g käuflicher Arsensäure-Lösung von 75° Bé (ca. 83 %) auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem zunächst Lösung eingetreten war, schieden sich allmählich Krystalle aus, und nach einigen Stunden hatte sich ein dicker Brei des Reaktionsprodukts gebildet. Es erwies sich als vorteilhaft, etwa 2 Tage im offenen Gefäß zu erhitzen. Der Krystallkuchen wurde dann mit Eisessig zerrieben, abgesaugt und durch öfteres Waschen mit Eisessig vom Ausgangsmaterial befreit. Die schneeweiße Krystallmasse wurde auf dem Wasserbad getrocknet.

Die auf dem Wasserbad eingedampfte Mutterlauge ergab noch einen zweiten, weniger reinen Anschuß. Die Gesamtausbeute betrug 145 g. Durch langsames Eindunsten der wäßrigen Lösung unter Zusatz von Eisessig im Exsiccator wurden prächtige, derbe Krystalle vom Schmp. 191° erhalten.

0.1840 g Sbst.: 0.2089 g CO₂. 0.0497 g H₂O. — 0.2029 g Sbst.: 0.1349 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₇O₅As. Ber. C 30.77, H 2.99, As 32.05.

Gef. » 30.96, » 3.02, » 32.10.

Die Resorcin-arsinsäure ist in Wasser sehr leicht löslich, leicht in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Eisenchlorid-Lösung gibt dunkle Rotfärbung, ammoniakalische Silberlösung wird auch in der Wärme nicht reduziert.

Hr. Geheimrat Prof. Dr. Groth hat uns die folgenden krystallographischen Angaben zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm sowie Hrn. Dr. Steinmetz, der die Untersuchungen ausführte, unsern besten Dank aussprechen.

Triklin pinakoidal. a:b:c = 0.8088:1:0.4349.

$\alpha = 84^{\circ} 21\frac{1}{4}'$. $\beta = 104^{\circ} 40\frac{1}{2}'$. $\gamma = 79^{\circ} 31\frac{1}{2}'$.

Prismen a (100), b (010), m (110) mit den Endflächen g (011), c (001). Vollkommen nach b (010) spaltbar.

Nitro-resorcin-arsinsäure.

2,4-Dioxy-5-nitro-phenyl-arsinsäure (Formel II).

46.8 g Resorcin-arsinsäure ($\frac{1}{5}$ Mol.) wurden in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und mit einem Gemisch von 14 ccm

Salpetersäure 1.4 mit dem gleichen Volum Schwefelsäure unter 0° unter kräftigem Rühren nitriert. Dabei empfiehlt es sich, um die Bildung eines dicken Breis zu vermeiden, zunächst nur etwa zwei Drittel der Resorcin-arsinsäure einzutragen, dann die Hälfte des Nitriergemisches zuzugeben und schließlich nach Zugabe des Restes der Arsinsäure zu Ende zu nitrieren. Nach dem Stehen über Nacht wurde auf Eis gegossen und die abgeschiedene Nitroverbindung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 41.7 g. Zur Reinigung wurde die Substanz aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und so in schwach gelblichen Nadeln, die zwei Moleküle Krystallwasser enthielten, erhalten. Durch Trocknen bei 110° verlor die Substanz das Wasser, wurde farblos und schmolz dann bei 223° unter Zersetzung.

0.1820 g Sbst.: 0.1554 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 6.75 ccm N (18°, 750 mm). — 0.2428 g Sbst.: 0.1201 g Mg₂As₂O₇. — 0.2581 g Sbst.: 0.0294 g Krystallwasser.



Ber. C 22.86, H 3.18, N 4.45, As 23.81. Krystallwasser 11.43.

Gef. » 23.14, » 3.10, » 4.37, » 23.88. » 11.39.

Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol. Eisenchloridlösung gibt Rotfärbung.

Dinitro-resorcin-arsinsäure.

2.4-Dioxy-3.5-dinitro-phenyl-arsinsäure (Formel III).

46.8 g Resorcin-arsinsäure ($\frac{1}{3}$ Mol.) wurden in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure suspendiert und unter Kühlung und Rühren mit einem Gemisch von 30 ccm Salpetersäure 1.4 und 30 ccm Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur wurde auf etwa +20° gehalten, dann wurde allmählich auf 60° erwärmt und einige Stunden gerührt. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen, nach mehreren Stunden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute betrug 50 g. Zur Reinigung wurde die Substanz aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und so in gelben Krystallen erhalten, die nach dem Zerreiben ein fast weißes Pulver darstellten und bei 206° unter Zersetzung schmolzen. Der Schmelzpunkt liegt auffälligerweise tiefer als der der Mononitroverbindung.

0.1712 g Sbst.: 0.1402 g CO₂, 0.0280 g H₂O. — 0.2633 g Sbst.: 8.25 ccm $\frac{1}{15}$ -n. NH₃ ¹⁾. — 0.2566 g Sbst.: 0.1244 g Mg₂As₂O₇.

¹⁾ Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl ausgeführt.

$C_6H_5O_9N_2As$. Ber. C 22.22, H 1.54, N 8.64, As 23.15.

Gef. » 22.33, » 1.83, » 8.77, » 23.41.

Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, leicht in Aceton, schwerer in Eisessig. Eisenchloridlösung gibt dunkle Orangefärbung.

Bromierung der Nitro-resorcin-arsinsäure.

2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin (Formel IV).

3.15 g Nitro-resorcin-arsinsäure ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 1.1 ccm Brom ($\frac{1}{100}$ Mol.) versetzt. Beim Verdünnen mit Wasser krystallisierte eine orangefarbene Substanz, die sich als frei von Arsen erwies und bei 147—148° schmolz. also als identisch mit dem schon bekannten 2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin (Formel IV) anzusehen ist, dessen Schmelzpunkt von Dahmer¹⁾ zu 148—149° angegeben wird.

Bromierung der Dinitro-resorcin-arsinsäure.

2.4-Dinitro-6-brom-resorcin (Formel V).

13 g Dinitro-resorcin-arsinsäure ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit 2.2 ccm Brom versetzt. Die Lösung wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und, nachdem ein geringer Überschuß von Brom mit Bisulfit entfernt war, auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Alkohol verjagt war und aus der zurückbleibenden wäßrigen Lösung sich ein orangefarbenes Öl abgeschieden hatte. Das Öl erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die abgesaugt und ausgewaschen wurde. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurden gelbe Prismen erhalten, die bei 89—90° schmolzen.

0.1829 g Sbst.: 0.1738 g CO_2 , 0.0222 g H_2O . — 0.3001 g Sbst.: 10.7 ccm $\frac{1}{5}n$. NH_3 . — 0.3353 g Sbst.: 0.2332 g AgBr.

$C_6H_3O_6N_2Br$. Ber. C 25.81, H 1.08, N 10.04, Br 28.67.

Gef. » 25.92, » 1.36, » 9.98, » 29.60.

Amino-resorcin-arsinsäure.

[2.4-Dioxy-5-amino-phenyl]-arsinsäure (Formel VI).

32.5 g Nitro-resorcin-arsinsäure ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden mit 300 ccm Wasser und 100 ccm 10*n*-Natronlauge in Lösung gebracht und mit 70 g Natriumhydrosulfit versetzt. Unter starker Erwärmung trat Reduktion ein, die nunmehr farblose Lösung wurde filtriert, abgekühlt und mit 62 ccm Eisessig neutralisiert. Hierbei schied sich die Aminosäure in dicken, weißen Flocken in quantitativer Ausbeute ab. Zur Reinigung wurde die Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst, kurze

¹⁾ A. 333, 360 [1904].

Zeit mit Tierkohle in der Kälte gerührt und durch Zusatz von Natriumacetat wieder ausgefällt. Es wurden so farblose, zu Büscheln vereinigte Nadelchen erhalten, die ein Molekül Krystallwasser enthielten. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen färbte sich die Substanz bei etwa 150° dunkel und zersetzte sich bei weiterer Temperaturerhöhung, ohne einen Schmelzpunkt aufzuweisen.

0.1905 g Sbst.: 0.1924 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1749 g Sbst.: 7.55 ccm N (14°, 756.5 mm). — 0.2399 g Sbst.: 0.1391 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₈O₅NAs + H₂O. Ber: C 26.97, H 3.75, N 5.24, As 28.09.

Gef. » 27.55, » 3.58, » 5.10, » 27.99.

Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Aceton. Die Lösung in Mineralsäuren wird mit Natriumacetat gefällt, die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft durch Bildung eines Indophenol-Farbstoffes rasch blau. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte reduziert. Mit Nitrit entsteht eine gelbe Diazolösung, die mit Resorcin blaurot kuppelt.

Acetylierung. 27 g Amino-resorcin-arsinsäure wurden in 120 ccm 2*n*-Natronlauge unter Zusatz von Wasser gelöst und mit 30 ccm Essigsäureanhydrid kräftig durchgerührt. Hierbei trat Erwärmung ein, und beim Abkühlen krystallisierte das Acetylderivat aus.

Es ist in Wasser ziemlich löslich, leicht löslich in konzentrierter Salzsäure, schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2.4.2'.4'-Tetraoxy-5.5'-diamino-arsenobenzol (Formel VII).

Im Folgenden ist die Darstellung aus Nitro-resorcin-arsinsäure durch durchgreifende Reduktion beschrieben. Bequemer gestaltet sich die Gewinnung durch Reduktion der Amino-resorcin-arsinsäure, die sich in der bei der Acetylverbindung angegebenen Weise durchführen läßt.

6.5 g Nitro-resorcin-arsinsäure wurden mit 20 ccm Alkohol, 25 ccm Salzsäure (1.19) und 25 g Zinnchlorür bei gelinder Wärme behandelt, wobei zunächst die Reduktion nur zur Amino-resorcin-arsinsäure führt, während sich nur eine Spur Arsenoverbindung bildet, von der nach Zusatz von 20 ccm Eisessig abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde unter Rühren eingetropft in eine eiskalte Mischung von 30 ccm Salzsäure (1.19), 20 ccm Eisessig und 1 ccm Jodwasserstoffsäure (1.7). Hierbei schied sich die gelbe Arsenoverbindung in Form ihres Chlorhydrats ab, das, nach Zusatz von weiteren 40 ccm Eisessig, in Kohlen säure-Atmosphäre auf einem gehärteten Filter abgesaugt wurde. Nach dem Waschen mit Eisessig und Äther wurde im Hochvakuum getrocknet.

Die dunkelgelbe Substanz ist in Wasser leicht löslich. Natronlauge fällt zunächst die Base aus und löst, im Überschuß zugesetzt,

diese wieder auf. Die alkalische Lösung oxydiert sich bei Luftzutritt rasch unter Blaufärbung.

Diacetylverbindung des 2.4.2'.4'-Tetraoxy-5.5'-diamino-
arsenobenzols.

3 g Acetamino-resorcin-arsinsäure wurden in 30 ccm unterphosphoriger Säure 1.136 ¹⁾ gelöst, filtriert und nach Zusatz von 1 ccm Jodwasserstoffsäure (1.7) als Katalysator bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. Allmählich schied sich die gelbe Arsenoverbindung aus, die nach Zusatz von Wasser in Kohlensäure-Atmosphäre abgesaugt und mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gut ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Hochvakuum stellte die Substanz ein gelbes Pulver dar, das unlöslich in Wasser, leicht in Natronlauge löslich ist.

2.4.2'.4'-Tetraoxy-3.5.3'.5'-tetraamino-arsenobenzol
(Formel VIII).

13 g Dinitro-resorcin-arsinsäure wurden in 35 ccm Wasser heiß gelöst und in 80 ccm Salzsäure (1.19) gegossen, wobei ein Teil sich wieder ausschied. Bei 35–40° wurden nun 80 g Zinnchlorür eingetragen. Es entstand so eine klare, gelbe Lösung, die Diamino-resorcin-arsinsäure enthielt. Zur Reduktion des Arsensäurerestes wurde nun eine Lösung von 2 g Jodkalium in wenig Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit in 500 ccm eiskalte Salzsäure (1.19) unter Rühren eingetropft. Das Tetrachlorhydrat der Arsenoverbindung schied sich als feiner, gelber Niederschlag ab, der in Kohlensäure-Atmosphäre abgesaugt und zuerst mit Salzsäure (1.12), dann mit Eisessig und schließlich mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute 9.1 g.

Die Substanz stellt ein mattgelbes Pulver dar, das sich in Wasser mit dunkelgelber, in verdünnter Salzsäure mit hellgelber Farbe löst. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung tritt die im Folgenden beschriebene Zersetzung ein. Natronlauge fällt die Base und löst im Überschuß mit brauner Farbe, ebenso Soda und Bicarbonat. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft blau unter Bildung eines Indophenol-Farbstoffes. Das Verhalten gegen salpetrige Säure und Diazoverbindungen ist im theoretischen Teil beschrieben.

Acetylierung. Da die alkalische Lösung des Tetraoxy-tetraamino-arsenobenzols sehr empfindlich ist, muß mit möglichster Beschleunigung gearbeitet werden. Das Chlorhydrat wurde in Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure gelöst, mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unterschichtet und unter heftigem Umschwenken mit Natronlauge versetzt. Im ersten Augenblick erfolgte klare Lösung, dann trat sofort der gelbe Nieder-

¹⁾ P. Karrer, B. 47, 2276 [1914].

schlag des Acetyl-Derivats auf, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf Ton im Hochvakuum stellte die Substanz eine braune, hornige Masse dar, die sich leicht pulverisieren ließ und leicht in Soda und Bicarbonat löslich war.

Hydrolytische Spaltung des Tetraoxy-tetraamino-
arsenobenzols: Bildung von 2,4-Diamino-resorcin
(Formel IX).

3 g Chlorhydrat der Arsenoverbindung wurden in Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten wurde von dem gebildeten, braunen Niederschlag abfiltriert und das wasserhelle Filtrat nach Zusatz von etwas Salzsäure im Vakuum eingedunstet. Es wurden so farblose Krystalle erhalten, die frei von Arsen waren und sich durch Analyse und Eigenschaften als das Dichlorhydrat des 2,4-Diamino-resorcins erwiesen.

0.1980 g Stbst.: 9.35 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NH_3 .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2, 2\text{HCl}$. Ber. N 13.14. Gef. N 13.22.

Die Substanz gibt die von Fitz¹⁾ beschriebene, schön violette Färbung mit Eisenchlorid, die rasch in schmutzigbraun übergeht, ebenso die von Liebermann und Kostanecki²⁾ angegebene kornblumenblaue Färbung, wenn einige Kryställchen des Chlorhydrates in Chloroform suspendiert, mit ein paar Tropfen Natronlauge versetzt und mit Wasser verdünnt werden.

Über das Verhalten gegen salpetrige Säure ist bisher nichts berichtet worden. In salzsaurer Lösung erzeugt Nitrit zunächst Grünfärbung, dann sofort eine dunkelgelbe Diazoverbindung, die mit Resorcin blaurot kuppelt. In essigsaurer Lösung entsteht mit Nitrit eine dunkelgrüne Fällung, die sich sofort in einen dunkelbraunen, in Alkali löslichen Farbstoff verwandelt, der durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure, auch nach Zusatz von Salzsäure, nicht verändert wird.

Diazo- $\dot{p}$ -nitranilin kuppelt mit der sodaalkalischen Lösung des Diamino-resorcins zu einem braunroten Farbstoff. Die beiden Farbstoffe, von denen der erstgenannte wahrscheinlich der Bismarckbraun-Reihe angehört, sind wohl identisch mit den aus dem Tetraoxy tetraamino-arsenobenzol erhältlichen.

[2-Methoxy-4-oxy-phenyl]-arsinsäure (Formel X).

100 g frisch destillierter Resorcin-monomethyläther wurden mit 160 g Arsensäure von 75° Bé ungefähr 50 Stunden auf dem Wasser-

¹⁾ B. 8, 633 [1875].

²⁾ B. 17, 881 [1884].

bad erhitzt. Die krümelige Schmelze wurde mit Eisessig zerrieben, abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Es wurden so 63 g farblose Krystalle vom Schmp. 205° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 209°.

0.1795 g Sbst.: 0.2233 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.3224 g Sbst.: 0.2017 g Mg₂As₂O₇.

C₇H₉O₅As. Ber. C 33.87, H 3.63, As 30.24.

Gef. » 33.93, » 3.68, » 30.20.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther.

2.2'-Dimethoxy-4.4'-dioxy-arsenobenzol (Formel XII).

3 g [2-Methoxy-4-oxy-phenyl]-arsinsäure wurden in 10 ccm Wasser und 30 ccm unterphosphoriger Säure 1.136 gelöst, mit Eis gekühlt und mit 3 g Jodkalium, das in wenig Wasser gelöst war, versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde die abgeschiedene Arsenoverbindung abgesaugt und mit viel ausgekochtem, destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen stellte sie ein gelbes Pulver dar, das leicht löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda war.

[2-Methoxy-4-oxy-5-nitro-phenyl]-arsinsäure (Formel XIII).

Die Nitrierung in Schwefelsäure gab schwankende Ausbeuten. Gleichmäßigere Resultate wurden in Eisessig erhalten.

15 g [Methoxy-oxy-phenyl]-arsinsäure wurden mit 30 ccm Eisessig und 30 ccm Salpetersäure 1.4 vermischt, wobei die Temperatur nicht über 35° steigen durfte, und 2 Tage stehen gelassen. Der beim Verdünnen mit Wasser abgeschiedene Niederschlag wog nach dem Auswaschen und Trocknen 8 g und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser (Tierkohle) bei 237°.

0.1791 g Sbst.: 0.1790 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 6.35 ccm N (14°, 760 mm). — 0.2652 g Sbst.: 0.1304 g Mg₂As₂O₇.

C₇H₅O₇NAs + H₂O. Ber. C 27.01, H 3.22, N 4.50, As 24.12.

Gef. » 27.26, » 3.05, » 4.57, » 23.74.

Hellgelbe Krystalschüppchen, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig.

[2-Methoxy-4-oxy-5-amino-phenyl]-arsinsäure (Formel XIV).

15.5 g [2-Methoxy-4-oxy-5-nitro-phenyl]-arsinsäure wurden mit 150 ccm Wasser und 50 ccm 10*n*-Natronlauge in Lösung gebracht und mit 35 g Natriumhydrosulfit versetzt. Unter Erwärmung erfolgte Reduktion. Die filtrierte Lösung wurde mit 31 ccm Eisessig neutralisiert, wobei sich die Aminosäure als dicker, weißer Niederschlag abschied. Ausbeute 14 g. Zur Analyse wurde die Substanz in ver-

dünnter Salzsäure gelöst, kalt mit Tierkohle geschüttelt und mit Natriumacetat wieder ausgefällt. Es wurden so zu Büscheln vereinigte Nadelchen erhalten, die sich beim Erhitzen bei etwa 120° dunkel färbten und bei höherer Temperatur sich vollständig zersetzten, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen. Sie enthielten 2 Moleküle Krystallwasser.

0.1767 g Sbst.: 0.1862 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1675 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 752 mm). — 0.2638 g Sbst.: 0.1380 g Mg₃As₂O₇.

C₇H₁₀O₅NaAs + 2 H₂O. Ber. C 28.09, H 4.68, N 4.68, As 25.08.

Gef. » 28.74, » 4.56, » 4.58, » 25.25.

Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig. Die gelbliche Diazoverbindung kuppelt rot mit Resorcin. Ammoniakalische Silberlösung liefert in der Kälte eine rotbraune Lösung, in der Wärme scheidet sich Silber aus.

2.2'-Dimethoxy-4.4'-dioxy-5.5'-diamino-arsenobenzol (Formel XV).

3 g [2-Methoxy-4-oxy-5-amino-phenyl]-arsinsäure, 15 ccm unterphosphorige Säure 1.136 und 2 g Jodkalium, in wenig Wasser gelöst, wurden 1 Stunde stehen gelassen. Die klare, gelbe Lösung wurde unter gutem Rühren in Kohlensäure-Atmosphäre in 400 ccm Aceton eingetroppt. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag des unterphosphorigsauren Salzes der Arsenoverbindung war gut filtrierbar und wurde mit Aceton, dann mit Äther ausgewaschen. Nach dem Trocknen stellte er ein lockeres, gelbes Pulver dar, das sich leicht in Wasser löste. Natronlauge erzeugte den gelben, schleimigen Niederschlag der Base, der sich im Überschuß des Alkalis wieder auflöste. Die alkalische Lösung färbt sich, auf Papier gegossen, rot.

Das Chlorhydrat wird erhalten, wenn anstatt in Aceton in konzentrierte Salzsäure eingetroppt wird.

Hydrolytische Spaltung des 2.2'-Dimethoxy-4.4'-dioxy-5.5'-diamino-arsenobenzols: Bildung von 4-Amino-resorcin-1-methyläther (Formel XVI).

5 g des salzsauren Salzes der Arsenoverbindung wurden in Wasser gelöst und einige Minuten gekocht. Die ausgeschiedenen, braunen Flocken wurden abfiltriert und das wasserhelle Filtrat mit ein paar Tropfen konzentrierter Salzsäure im Vakuum eingedunstet. Am nächsten Tage hatten sich schöne, farblose Krystallnadeln des Chlorhydrats des 4-Amino-resorcin-1-methyläthers abgeschieden, die sich beim Erhitzen dunkel färbten und bei ungefähr 220° zersetzten.

0.1848 g Sbst.: 0.3249 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.2285 g Sbst.: 6.55 cem $\frac{1}{5}n\text{-NH}_3$. — 0.2686 g Sbst.: 0.2176 g AgCl.

C₇H₅O₂N, HCl. Ber. C 47.86, H 5.70, N 7.98, Cl 20.23.

Gef. » 47.95, » 5.63, » 8.03, » 20.03.

Natronlauge oder Soda rufen in der Lösung des Chlorhydrats Gelbfärbung hervor. Sehr rasch scheiden sich dann rote Flocken aus, die in überschüssigem Alkali, sowie in Äther unlöslich sind und offenbar ein Oxydationsprodukt¹⁾ darstellen. Eisenchloridlösung erzeugt Rotfärbung. Die Diazolösung ist gelb²⁾ und kuppelt intensiv rot mit Resorcin. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird momentan Silber abgeschieden.

[2.4-Dimethoxy-phenyl]-arsinsäure (Formel XI).

28 g Resorcin-dimethyläther wurden mit 50 g Arsensäure von 75° Bé auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfangs getrennten Schichten vermischten sich unter öfterem Rühren allmählich, und nach etwa 8 Tagen war eine tief violette Schmelze entstanden. Sie wurde mit Eisessig zerrieben, abgesaugt und mit Eisessig gewaschen, wobei farblose Krystalle zurückblieben. Diese wurden aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und in Form von seideglänzenden Nadelchen vom Schmp. 242—243° erhalten. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 23.3 g.

0.1716 g Sbst.: 0.2318 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.2498 g Sbst.: 0.1459 g As₂S₅.

C₈H₁₁O₅As. Ber. C 36.64, H 4.20, As 28.63.

Gef. » 36.84, » 4.09, » 28.23.

Mäßig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, sehr schwer löslich in Äther.

Methylierung der Resorcin-arsinsäure.

11.7 g Resorcin-arsinsäure wurden in Wasser gelöst und mit 50 cem 10*n*-Natronlauge und 50 g Dimethylsulfat, also einem sehr großen Überschuß, 1 Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Dimethylsulfat wurde nach und nach in kleineren Mengen zugesetzt. Die Eisenchloridreaktion blieb sehr stark bestehen, beim Ansäuern mit Salzsäure fiel kein Niederschlag der schwer

¹⁾ Das Oxydationsprodukt dürfte dem Phenoxazinkörper, der von Henrich und Rhodius, B. 35, 1481 [1902], bei der Oxydation des 2-Amino-resorcin-monomethyläthers (Formel XXI) erhalten wurde, ähnlich sein.

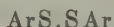
²⁾ Die Färbung ist für *o*-Oxy-diazoverbindungen charakteristisch. Der zum Vergleich hergestellte 2-Amino-resorcin-1-methyläther von Henrich und Rhodius, B. 35, 1479 [1902], gibt eine rote Diazolösung, die tief rot, mit etwas blauerer Nuance, mit Resorcin kuppelt.

löslichen Dimethoxysäure aus. Deshalb wurde mit Magnesia-Mischung in der Hitze das Gemisch der Magnesiumsalze gefällt, mit wenig Wasser angeteigt und mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel eine geringe Menge einer schwer löslichen Arsinsäure aus, die, aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, den Schmp. 222° zeigte. Nach nochmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt der in schönen Nadelchen erhaltenen Substanz auf 231° . Eine Mischprobe mit bei $242\text{--}243^{\circ}$ schmelzender Dimethoxyphenyl-arsinsäure schmolz bei 234° . Die Substanz stellt also höchstwahrscheinlich eine etwas verunreinigte Dimethoxyphenyl-arsinsäure dar.

67. H. Lecher: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 19. März 1915.)

Die aromatischen Disulfide sind die formellen Analoga der Hexaaryl-äthane:

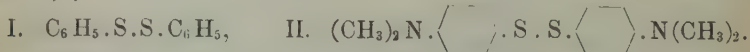


Die interessante Eigentümlichkeit dieser Äthane ist bekanntlich ihr Dissoziationsvermögen in freie Radikale. Die Dissoziation hat ihre Ursache in einer merkwürdigen Valenzverteilung: die vierte Valenz der Äthan-Kohlenstoffe wird durch die Nachbarschaft der Arylgruppen außerordentlich geschwächt.

Zweck der folgenden Untersuchung ist die Feststellung, ob die Arylgruppen in aromatischen Disulfiden einen ähnlichen Einfluß auf die zweite Valenz des Schwefels ausüben.

Nachdem Wieland¹⁾ Dissoziation bei einem Tetraaryl-hydrazin nachgewiesen, Pummerer²⁾ eine solche bei aromatischen Peroxyden wahrscheinlich gemacht hat, erschien es nicht uninteressant, das Verhalten eines so valenzkräftigen Elementes, wie es der Schwefel ist, in der angedeuteten Richtung zu prüfen.

Untersucht wurden vorläufig das Phenyldisulfid (Formel I) und das 1.1'-Bis-dimethylamino-diphenyl-4.4'-disulfid (Formel II)³⁾:



¹⁾ Wieland und Lecher, B. **45**, 2600 [1912]. — Wieland und Müller, A. **401**, 233 [1913].

²⁾ Pummerer und Cherbuliez, B. **47**, 2957 [1914].

³⁾ Merz und Weith, B. **19**, 1571 [1886]. Dieses Disulfid soll in der folgenden Arbeit kurz *p*-Dimethylanilino-disulfid genannt werden.

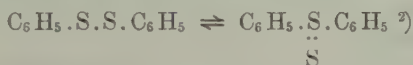
Die Farbe.

Das farblose Phenyldisulfid löst sich in allen indifferenten Lösungsmitteln mit schwach gelber Farbe. Diese Färbung ist bisher scheinbar übersehen worden, da sie erst bei konzentrierten Lösungen auffallend wird¹⁾.

Die Schmelze des Phenyldisulfids (Schnmp. 60—62°) ist ebenfalls gelb. Sie läßt sich unschwer auf Zimmertemperatur unterkühlen und ist auch dann gelb. Aus der gelben Schmelze kristallisiert wieder farbloses Disulfid aus.

Die schwach gelben Lösungen des Phenyldisulfids in indifferenten Solvenzien färben sich beim Erhitzen stärker gelb. Beim Erkalten geht die Farbe wieder völlig auf den ursprünglichen Ton zurück. Der Versuch kann mit derselben Lösung oft wiederholt werden. Auch die Schmelze des Disulfids ist bei höherer Temperatur stärker gefärbt.

Diese Erscheinungen machen den Eindruck eines Gleichgewichts zwischen einer farblosen und gelben Modifikation. Man denkt an eine Tautomerie im Sinne der Gleichung:



oder an eine Dissoziation:



Die letztere Möglichkeit läßt sich nun experimentell prüfen, indem untersucht wird, ob das Beersche Gesetz²⁾ für die Lösungen des Phenyldisulfids gilt. J. Piccard³⁾ hat bekanntlich durch eine glückliche Kombination des Beerschen Gesetzes mit dem Massenwirkungsgesetz experimentell und theoretisch gezeigt, daß Dissoziationsgleichgewichte gefärbter Stoffe in farblosen Lösungsmitteln an der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes erkannt werden können.

J. und A. Piccard³⁾ haben auch ein Colorimeter speziell zu derartigen Untersuchungen konstruiert, das mir zur Verfügung stand⁶⁾. Leider läßt sich dieser schöne Apparat nur bei Zimmertemperatur verwenden. Für Untersuchungen bei höheren Temperaturen war ich auf primitivere Vorrichtungen angewiesen.

¹⁾ Dagegen erwähnt K. A. Hofmann, B. **27**, 2813 [1894], gelegentlich der Beschreibung des 1.1'-Diamino-diphenyl-4.4'-disulfids, daß sich dieses farblose Disulfid in Alkohol gelb löst; vielleicht handelt es sich dabei um eine verwandte Erscheinung.

²⁾ Über diese Formel vergl. z. B. Deuss, R. **28**, 137 [1909].

³⁾ Pogg. Ann. **86**, 78 [1852]. ⁴⁾ A. **381**, 347 [1911].

⁵⁾ J. F. Piccard, Habilitationsschrift, München 1914, S. 68.

⁶⁾ Wofür ich Hrn. J. Piccard meinen verbindlichsten Dank sage.

Ich habe nun festgestellt, daß für die Lösungen des Phenyl-disulfids das Beersche Gesetz gilt. Untersucht wurde eine benzolische Lösung bei Zimmertemperatur und eine Xylollösung nahe dem Siedepunkte.

Aus der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes folgt, daß die Annahme eines Dissoziationsgleichgewichtes nicht zulässig ist. Dieses Versuchsergebnis entsprach meinen Erwartungen; denn Phenyl-disulfid ist ein sehr beständiger Körper, der sich im Vakuum¹⁾ und teilweise sogar bei gewöhnlichem Drucke²⁾ unzersetzt destillieren läßt.

Das *p*-Dimethylanilino-disulfid (Formel II) ist schon in festem Zustande gelb. Auch seine gelben Lösungen oder Schmelzen werden beim Erhitzen kräftiger gelb, beim Erkalten hell wie zuvor. Das Beersche Gesetz gilt für die Lösungen dieses Disulfids. Auch hier wurde eine Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur und eine Xylollösung nahe dem Siedepunkte geprüft.

Dieses *p*-Dimethylanilino-disulfid zeigt nun jene Farbänderung auch beim Erhitzen der festen Substanz: das gelbe Pulver ist bei etwa 100° sehr deutlich dunkler und verblaßt beim Wiedererkalten bis zum ursprünglichen Ton. Bei — 50° ist die Substanz heller als bei Zimmertemperatur.

Diese Farbänderung der festen Substanz spricht wohl gegen die Annahme eines Gleichgewichts.

Da es sich bei beiden Disulfiden sicher um die analoge Erscheinung handelt, dürften sich also die geschilderten Farbwechsel ohne Veränderung der Atomfolge und Molekulargröße vollziehen. Dagegen nehme ich an, daß parallel mit dem allmählichen Stärkerwerden der Farbe beim Erwärmen eine allmähliche Verschiebung der Valenzverteilung stattfindet. Diese Hypothese ist wohl nicht zu gewagt, da es ja bekannt ist, daß einerseits die Farben von der Valenzverteilung, andererseits die Valenzkräfte von der Temperatur enorm beeinflußt werden³⁾.

Sind die aromatischen Disulfide in puncto Valenzverteilung wirklich den Hexaaryl-äthanen analog, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß jene Modifikation der Valenzverteilung beim Erhitzen in einer zunehmenden Schwächung der zweiten Schwefelvalenz, in einer Auflockerung der Schwefel-Schwefel-Bindung bestehen wird. Jene

1) Sdp.₁₅ 190—192°. Krafft und Vorster, B. 26, 2815 [1893].

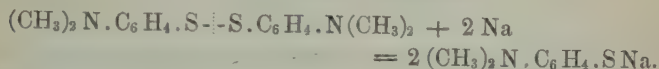
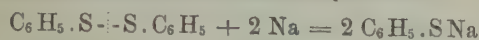
2) Sdp. 310°. Graebe, A. 174, 189 [1874].

3) Eine ähnliche Annahme machte kürzlich H. Wieland, um eine Farbverstärkung zu erklären, welche Diphenylketen beim Erhitzen zeigt. Nach Wieland soll es sich hierbei um einen Übergang von $(C_6H_5)_2C:C:O$ in $(C_6H_5)_2C.C:O$ handeln. A. 401, 243 [1913].

Disulfide müßten daher in der Wärme leicht an dieser Stelle des Moleküls gespalten werden. Dies ist in der Tat der Fall.

Die Spaltungen.

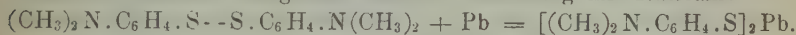
Wird eine Xylollösung des Phenyl-disulfids oder des *p*-Dimethylanilino-disulfids mit metallischem Natrium¹⁾ gekocht, so tritt glatte Umwandlung ins Natriummercaptid ein:



Von präparativer Bedeutung ist diese Reaktion natürlich nur in den Fällen, in welchen das Disulfid leichter zugänglich ist als das entsprechende Thiophenol. Dies ist z. B. der Fall beim *p*-Dimethylanilino-disulfid, das leicht aus Dimethylanilin und Chlorschwefel in Gasolin erhalten wird²⁾.

Diese Umsetzung der genannten Disulfide mit Alkalimetall in indifferenten Lösungsmitteln verläuft erst bei ca. 125° glatt. Phenyl-disulfid reagierte weder bei zehntägigem Schütteln seiner Lösung mit flüssiger Kalium-Natrium-Legierung³⁾ in nennenswertem Betrage, noch beim Kochen einer Ligroinlösung (Sdp. ca. 80°) mit Natriumpulver.

Auch gewisse Schwermetalle reagieren mit den Disulfiden. So entsteht aus *p*-Dimethylanilino-disulfid und flüssigem Bleiamalgam in kochendem Xylol das Blei-mercaptid, doch vollzieht sich diese Reaktion wesentlich langsamer als die Umsetzung mit Natrium:



Mit Quecksilber dagegen reagiert das gleiche Disulfid in kochendem Xylol nicht.

Mit Sauerstoff reagiert weder Phenyl-disulfid noch *p*-Dimethylanilino-disulfid in siedendem Xylol.

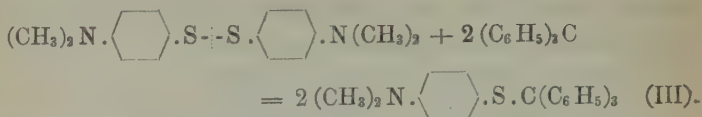
Am interessantesten ist die leichte Umsetzung mit Triphenylmethyl. Eine Lösung von Hexaphenyl-äthan und *p*-Dimethylanilino-

¹⁾ Über Natrium-Additionen an ungesättigte Körper vergl. W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, B. 47, 473 [1914]; W. Schlenk und E. Marcus, B. 47, 1664 [1914].

²⁾ Merz und Weith, loc. cit.

³⁾ Diese Legierung gerät beim Schütteln in äußerst feine Verteilung und würde sich vielleicht in ähnlichen Fällen mit Erfolg anwenden lassen, wenn nämlich Alkalimetall bei gewöhnlicher Temperatur zu einem unlöslichen Reaktionsprodukt umgesetzt werden soll. Wie ich nachträglich erfuhr, ist diese Anwendung der Legierung nicht neu, sondern im Münchener Laboratorium schon vor längerer Zeit versucht, aber anscheinend nicht publiziert worden.

lino-disulfid in Xylol verliert schon nach nicht ganz viertelstündigem Sieden die rote Farbe der heißen Triphenylmethyl-Lösungen. Auch bei dieser Reaktion wird die Schwefel-Schwefel-Bindung des Disulfids gesprengt, und es entsteht das 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid (Formel III):



Diese Umsetzung erfolgt auch noch langsam in siedendem Toluol. Das Reaktionsprodukt wird in guter Ausbeute erhalten.

Leider ist die Untersuchung über die Einwirkung von Triphenylmethyl auf Phenyl-disulfid noch nicht abgeschlossen, doch habe ich nach einem Vorversuche Grund zur Annahme, daß sie in gleicher Weise verläuft. Hierüber wird später berichtet werden.

Die Aryl-triphenylmethyl-thioäther.

Das Phenyl-triphenylmethyl-sulfid (Formel IV) ist von E. v. Meyer und P. Fischer¹⁾ durch Erhitzen von Thiophenol mit Triphenyl-chlor-methan in benzolischer Lösung erhalten worden:



Da nun Hexaphenyl-äthan durch Chlorwasserstoff leicht zu *p*-Benzhydryl-tetraphenyl-methan umgelagert wird und auch andere Triphenylmethyl-Derivate, z. B. das Triphenylmethyl-anilin²⁾, analoge Umlagerungen erleiden, lag eine ähnliche Veränderung des Thioäthers bei der Meyerschen Synthese im Bereich der Möglichkeit.

Aus diesem Grunde habe ich das Phenyl-triphenylmethyl-sulfid aus Thiophenol-natrium und Triphenyl-chlor-methan bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt:



Das Produkt war jedoch mit dem Meyerschen Sulfid identisch.

Der Konstitutionsbeweis für das oben erwähnte 1-[Dimethylamino-phenyl]-4-triphenylmethyl-sulfid (Formel III) ließ sich durch die Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure erbringen.

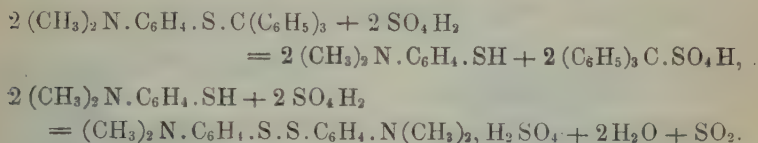
Die Aryl-triphenylmethyl-sulfide verhalten sich gegen Schwefelsäure wie Triphenylmethyl-Salze des betreffenden Thiophenols: die Schwefelsäure verdrängt die Thiophenole und bildet Triphenyl-car-

¹⁾ J. pr. [2] 82, 525 [1910].

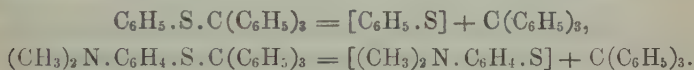
²⁾ Ullmann und Münzhuber, B. 36, 404 [1903].

binolsulfat. Die Thiophenole werden dann sekundär durch die Schwefelsäure oxydiert.

So liefert das 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid mit konzentrierter Schwefelsäure die Sulfate von Triphenylcarbinol und *p*-Dimethylanilino-disulfid:



Die Aryl-triphenylmethyl-sulfide zersetzen sich in der Hitze in interessanter Weise; sowohl das Phenyl-triphenylmethyl-sulfid als auch das 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid dissoziiert bei etwa 200° unter Bildung von Triphenylmethyl:



Werden die farblosen Lösungen dieser Thioäther in Naphthalin oder Benzoessäureäthylester zum Sieden erhitzt, so färben sie sich stark gelb. Diese gelben Lösungen zeigen das Absorptionsspektrum des Triphenylmethyls und lassen sich durch Schütteln an der Luft entfärben. Bei neuerlichem Anwärmen dissoziiert eine neue Menge des Thioäthers, die Lösungen färben sich wieder gelb und zeigen wieder das Triphenylmethyl-Spektrum, welches beim Schütteln verschwunden war.

Der Schüttelversuch kann beim Phenyl-Derivat oft, beim Dimethylanilino-Derivat einige Male wiederholt werden. Das letztere scheint stärker zu dissoziieren.

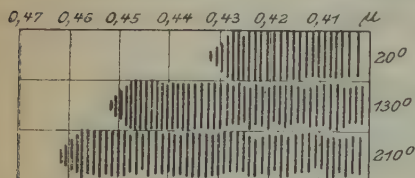
Durch diese Versuche ist die Bildung von Triphenylmethyl und damit eine Dissoziation im Sinne obiger Gleichungen bewiesen. Als Gegenstück zum Triphenylmethyl muß also zunächst ein Radikal ArS auftreten, womit aber über das weitere Schicksal dieses Radikals (Polymerisation oder Selbstzersetzung) noch nichts gesagt ist. Diese Frage hängt mit der thermischen Zersetzung der Aryldisulfide zusammen, die demnächst einer neuen Untersuchung unterzogen werden soll.

Auch Reaktionen diverser ungesättigter, anorganischer und organischer Verbindungen mit den aromatischen Disulfiden stehen auf dem Programm meiner Arbeit.

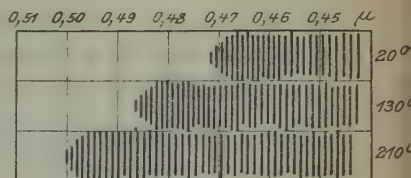
Experimenteller Teil.

Farbe der Disulfid-Lösungen.

Die Lösungen der untersuchten Disulfide zeigen kein charakteristisches Absorptionsspektrum. Sie absorbieren das kurzwellige Ende des Spektrums. Beim Erhitzen rückt die Grenze dieser Absorption gegen die längeren Wellen hin vor.



Phenyl-disulfid
10-proz. Lösung in Benzoesäure-äthylester
Schichtdicke 2 cm.



p-Dimethylanilino-disulfid
2-proz. Lösung in Benzoesäure-äthylester
Schichtdicke 2 cm.

Mit Lösungen dieser Konzentrationen in Benzoesäureester lassen sich die im theoretischen Teil geschilderten Farberscheinungen am besten zeigen.

Versuche über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

1. Im Piccardschen Apparat (l. c.) bei Zimmertemperatur. In jede der beiden Röhren kommt die gleiche Menge einer Lösung; dann wird durch Niveaushöhenverschiebung auf Farbgleichheit eingestellt. In dem einen Rohr wird verdünnt und durch Niveaushöhenverschiebung auf Farbgleichheit mit dem Vergleichsrohr eingestellt.

Phenyl-disulfid, 18-proz. Lösung in Benzol; zunächst in			
jedes Rohr	25 cm	Niveauhöhe im Versuchsrohr .	2.5
Lösung im Versuchsrohr verdünnt auf	50 »	Niveauhöhe im Versuchsrohr	4.9
	100 »		9.8
	200 »		19.5

Die starke Konzentration mußte gewählt werden, da sonst die Farbe zu schwach ist.

<i>p</i> -Dimethylanilino-disulfid, 2-proz. Lösung in Benzol; zunächst in			
jedes Rohr	25 cm	Niveauhöhe im Versuchsrohr .	2.0
Lösung im Versuchsrohr verdünnt auf	50 »	Niveauhöhe im Versuchsrohr	4.0
	100 »		8.2

2. Beim Siedepunkt des Xylols. Zwei gleiche, kalibrische Reagensgläser mit flachem Boden (26 cm lang, 2.2 cm breit) werden mit gleichen Mengen derselben Lösung gefüllt. Die Lösung des einen Rohres wird verdünnt. Nun erhitzt man beide Gläser über freier Flamme, bis die Lösungen

sieden, also die gleiche Temperatur haben, entfernt sie dann von der Flamme und vergleicht die Farbe in der axialen Durchsicht gegen ein Blatt weißes Papier.

Auf diese Weise wurde eine 2-proz. mit einer 0.4-proz. und eine 10-proz. mit einer 2-proz. Lösung von Phenyldisulfid in Xylol verglichen, ohne daß ein Unterschied in der Farbe beobachtet wurde.

Das gleiche negative Resultat hatte ein Vergleich einer 1-proz. mit einer 0.2-proz. und einer 2-proz. mit einer 0.4-proz. Lösung von *p*-Dimethyl-anilino-disulfid in Xylol.

Phenyldisulfid und Alkalimetall.

1. Bei Zimmertemperatur. 3.3 g Natriumpulver wurden mit einer Lösung von 2.0 g Phenyldisulfid in 100 cem trockenem Äther in einer völlig gefüllten Stöpselflasche 2 Tage auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Natriums wurde aus der ätherischen Lösung alles Disulfid unverändert wiedergewonnen.

Bei einem zweiten Versuch fand eine Kalium-Natriumlegierung Verwendung. In einem Schlenkschen Kölbchen¹⁾ wurde diese Legierung unter Stickstoff in der Weise bereitet, daß 0.35 g Natrium und 1.6 g Kalium mit alkoholhaltigem Ligroin behandelt und mit einem Glasstab aneinandergedrückt wurden²⁾; sobald die Vereinigung zu einer silberglänzenden Metallkugel vollzogen war, wurde der Alkohol durch Waschen mit Ligroin im Stickstoffstrom entfernt. Dann wurden 2.0 g Phenyldisulfid in Ligroin eingebracht. Das zugeschmolzene Kölbchen wurde 10 Tage auf der Maschine geschüttelt.

Die Lösung wurde sodann vom Metall abdekantiert und dieses mit Ligroin nachgewaschen. Aus der Ligroinlösung wurden 1.7 g unverändertes Disulfid durch Eindampfen im Vakuum zurückerhalten. Der metallische Rückstand wurde mit Ligroin-Alkohol zersetzt, dann die Mischung mit Lauge extrahiert. Dieser alkalische Extrakt entwickelte beim Ansäuern mit Salzsäure etwas Schwefelwasserstoff und trübte sich. Die Trübung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhielt ich eine sehr geringe Menge eines gelben Öls, das stark nach Thiophenol roch.

Bei dem Versuche war also eine geringe Menge Schwefelkalium und wohl auch Thiophenol-kalium entstanden, die Hauptmenge des Disulfids aber nicht angegriffen worden.

2. In kochendem Ligroin. 2.5 g Phenyldisulfid wurden in Ligroin (Sdp. etwa 80°) gelöst. Diese Lösung wurde mit 2.7 g Natriumpulver im Stickstoffstrom eine Stunde gekocht. Das Metall blieb unverändert und aus der Lösung ließ sich durch Eindampfen im Vakuum fast alles Disulfid wieder erhalten.

3. In kochendem Xylol. 2.8 g Phenyldisulfid wurden in 50 cem Xylol gelöst. Die Lösung wurde mit der berechneten Menge Natrium (0.6 g) eineinhalb Stunden im Stickstoffstrom gekocht. Das Natrium überzog sich

¹⁾ B. 46, 2843 [1913].

²⁾ Vergl. M. Rosenfeld, B. 24, 1659 [1891].

schon beim Anheizen mit einer Schicht Thiophenol-natrium. Einige Male war es nötig, das Sieden zu unterbrechen und das Natrium mit einem Glasstab von dieser Haut zu befreien. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem gelblichen Niederschlag abdekantiert und letzterer mit Äther gewaschen.

Der Niederschlag wurde in verdünnter Natronlauge gelöst; dabei trat Wasserstoffentwicklung, von nicht verbrauchtem Natrium herrührend, ein. Die gelbe alkalische Lösung entwickelte beim Ansäuern mit Salzsäure etwas Schwefelwasserstoff und schied reichlich Thiophenol aus, das in Äther aufgenommen wurde. Diese ätherische Lösung des Thiophenols wurde mit einer ätherischen Bromlösung oxydiert und das Thiophenol so wieder als Phenyl-disulfid zur Wägung gebracht: 2.2 g.

Das Filtrat vom Thiophenol-natrium wurde im Vakuum eingedampft: es enthielt 0.5 g unverändertes Phenyl-disulfid.

Eine quantitative Umsetzung wurde offenbar durch die Haut von Thiophenol-natrium verhindert, mit der sich das Natrium leicht überzieht.

Zur Darstellung von Thiophenol-natrium aus Phenyl-disulfid empfiehlt sich daher das folgende Verfahren:

Natrium wird mit einem geringen Überschuß von Disulfid in Reaktion gebracht (z. B. 1.3 g Natrium, 7.0 statt 6.1 g Disulfid, 50 ccm Xylol). Es wird im Stickstoffstrom gekocht, das Sieden jedoch wiederholt unterbrochen, der Kolben noch heiß mit einem Kork verschlossen, in ein Tuch gehüllt und kräftig geschüttelt. Man erhält so in etwa 1½ Stunden Versuchsdauer Thiophenol-natrium, das fast völlig frei von Natrium ist. Es bildet ein schwach gelbliches amorphes Pulver und enthält, nach diesem Verfahren bereitet, stets geringe Mengen Schwefelnatrium.

1.1'-Bis-dimethylamino-diphenyl-4.4'-disulfid (Formel II) und Natrium.

Eine Lösung von 3.0 g Disulfid in 65 ccm Xylol wurde mit 2.3 g Natrium (d. i. das Fünffache der berechneten Menge) unter Stickstoff gekocht. Schon beim Anwärmen überzieht sich das Metall mit einer Schicht des Natriummercaptids. Nach zweistündigem Sieden wurde der Versuch unterbrochen. Nach dem Erkalten wurde die nur mehr schwach gelbe Flüssigkeit vom graubraunen Niederschlag abdekantiert und letzterer mit trockenem Äther gewaschen.

Der Niederschlag wurde mit Äther überschichtet und das in ihm enthaltene überschüssige Natrium durch langsames Zugabe von Schnee zersetzt. Die alkalische Mercaptanlösung wurde vom Äther getrennt und mit verdünnter Essigsäure neutralisiert; dabei entwickelte sich etwas Schwefelwasserstoff und das Mercaptan wurde ausgeschieden. Durch Ausäthern, Trocknen mit Kaliumcarbonat und Eindampfen des ätherischen Extraktes wurde ein gelbes Öl erhalten, das im wesentlichen aus *p*-Dimethylamino-thiophenol bestand.

Eine Probe dieses Öls gab mit Bleiacetat den charakteristischen roten Niederschlag des *p*-Dimethylamino-thiophenol-Bleis¹⁾.

Das Mercaptan wurde wieder als Disulfid zur Wägung gebracht; das erwähnte gelbe Öl wurde in konzentrierter Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwicklung gelöst, diese Lösung mit Eis verdünnt und mit Lauge alkalisch gemacht. Das so gefällte Disulfid wurde in Äther aufgenommen und aus der getrockneten ätherischen Lösung in einer Ausbeute von 2.3 g erhalten, welche gleichzeitig die Menge des gebildeten Mercaptans angibt.

Zur Darstellung von *p*-Dimethylamino-thiophenol-Natrium verfährt man analog wie bei der beschriebenen Darstellung des Thiophenol-natriums.

1.1'-Bis-dimethylamino-diphenyl-4.4'-disulfid (Formel II) und Bleiamalgam.

Eine Lösung von 3.0 g Disulfid in 75 cem Xylol wurde mit einer Legierung von 40.3 g Quecksilber und 10 g Blei 5 Stunden gekocht. Die Legierung ist beim Siedepunkt des Xylols flüssig. Nach dem Erkalten wurde die Lösung abdekantiert und der Rückstand mit Äther ausgewaschen.

Dieser Rückstand bestand aus einem weichen Metallkuchen, rotem *p*-Dimethylamino-thiophenol-blei und Schwefelblei. Er wurde mit verdünnter Salzsäure vom Metallkuchen gespült; die salzsaure Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und von einer geringen Menge Schwefelmetall abfiltriert, dann in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Aus der Lösung schieden sich 0.5 g Bleisulfat ab; das dieser Bleimenge entsprechende Mercaptan fand sich im schwefelsauren Filtrat, teilweise zum Disulfid reoxydiert. Dieses Filtrat wurde mit Natriumacetatlösung neutralisiert, ausgeäthert und die getrocknete ätherische Lösung eingedampft. Der Rückstand ergab nach Oxydation mit Schwefelsäure 0.4 g Disulfid, welche Ausbeute gleichzeitig die Menge des als Bleisalz gebildeten Mercaptans angibt.

Die anfangs abdekantierte Lösung enthielt 2.5 g noch unverändertes Disulfid, das durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure und Fällen des Extraktes mit Lauge gewonnen wurde. Von dem angewandten Disulfid war also nur etwa $\frac{1}{3}$ zu *p*-Dimethylamino-thiophenol-blei umgesetzt worden.

Die Disulfide und Sauerstoff.

1.0 g Phenyldisulfid wurde in 50 cem Xylol gelöst. Die Lösung wurde in einem Strome trocknen Sauerstoffs eine Stunde lang gekocht. Beim Eindampfen im Vakuum hinterblieb fast reines Phenyldisulfid.

1.0 g *p*-Dimethylanilino-disulfid wurde ebenso in 50 cem Xylol gelöst und die Lösung eine Stunde im Sauerstoffstrom gekocht. Aus der Xylollösung wurde das Disulfid mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die salzsaure Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gefällt; so erhielt ich 0.9 g unverändertes Disulfid zurück.

¹⁾ Merz und Weith, B. **19**, 1575 [1886].

1.1'-Bis-dimethylamino-diphenyl-4.4'-disulfid (Formel II)
und Hexaphenyl-äthan.

1. In siedendem Toluol. 12.2 g Äthyläther-Verbindung des Hexaphenyl-äthans und 6.6 g Disulfid, d. s. äquivalente Mengen, wurden in 100 ccm Toluol gelöst. Diese Lösung wurde unter Kohlendioxyd 3 Stunden lang gekocht. Die rote Flüssigkeit wurde hierbei etwas heller, doch trat in der angegebenen Zeit noch nicht die charakteristische Aufhellung ein, die beim Kochen der Xylollösung (s.u.) das Ende der Reaktion anzeigt. Beim Erkalten krystallisierte eine geringe Menge des Thioäthers aus, die durch Ätherzusatz wieder gelöst wurde. Die orangefarbene Lösung enthielt noch etwas Triphenylmethyl, das durch Durchsaugen von Luft als Peroxyd gefällt wurde.

! Durch ätherische Salzsäure wurden nun die Basen (Thioäther und unverändertes Disulfid) als Chlorhydrate ausgefällt. Der flockige Niederschlag wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Aus dem gelben Filtrat konnten krystallisierte Substanzen nicht isoliert werden. Die Fällung der Chlorhydrate wurde mit verdünnter wäßriger Salzsäure digeriert. Hierbei ging das Salz des Disulfids in Lösung, während das salzsaure Salz des Thioäthers ungelöst blieb.

Aus der wäßrigen salzsauren Lösung wurde das Disulfid mit Ammoniak gefällt. 2.6 g unverändertes Disulfid wurden so wiedergewonnen.

Das Chlorhydrat des Thioäthers wurde durch Schütteln mit Ammoniak und Äther zersetzt. Die gelbe ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand war zwar noch gelb, erstarrte aber bereits völlig krystallinisch. Ausbeute an rohem 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid (Formel III) 9.9 g, d. s. gegen 60% der Theorie.

2. In siedendem Xylol. Eine Lösung von 19.9 g Triphenylchlor-methan in 130 ccm Xylol wurde 22 Stunden in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre mit etwa 50 g Quecksilber¹⁾ geschüttelt. Die so erhaltene Triphenylmethyl-Lösung wurde unter Kohlensäure in einen Kolben filtriert, der mit 10.6 g Disulfid beschickt war.

Diese Lösung von Triphenylmethyl und Disulfid wurde im Kohlensäurestrom gekocht. In der Hitze war sie anfangs intensiv rot, aber schon nach 10 Minuten Kochdauer orange geworden. Diese Farbe, die von unverbrauchtem Disulfid und Zersetzungsprodukten des

¹⁾ Neues Verfahren von Gomberg. Vergl. Schmidlin, Das Triphenylmethyl, Stuttgart 1914, S. 49 und 53.

Triphenylmethylen herrührt, blieb bestehen. Daher wurde der Versuch nach einer Siededauer von im ganzen 20 Minuten unterbrochen.

Beim Erkalten der Lösung im Eiskeller krystallisierten direkt 6.3 g Thioäther aus. Die Mutterlauge wurde in der gleichen Weise wie beim Toluolver such aufgearbeitet und ergab weitere 9.3 g dieser Substanz und 4.6 g unverändertes Disulfid.

Das 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid war also in einer Ausbeute von annähernd 60 % der Theorie erhalten worden.

Synthese des Phenyl-triphenylmethyl-sulfids (Formel IV).

5.3 g Thiophenol-natrium (aus Disulfid + Natrium) wurden mit 11.2 g Triphenyl-chlor-methan in 100 ccm trockenem Äther 18 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde vom gebildeten Chlornatrium abfiltriert und eingedampft. Es hinterblieben 13.7 g krystallisierter Thioäther, d. i. fast die berechnete Menge. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin.

Da der Körper von E. v. Meyer und P. Fischer¹⁾ nur kurz beschrieben wird, wegen seiner Dissoziation aber nunmehr einiges Interesse besitzt, sollen nähere Daten folgen.

Farblose Krystalle, die bei 105—106° farblos schmelzen. Außerordentlich leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform oder heißem Ligroin, sehr leicht löslich in Xylol, Äther, Aceton oder heißem Eisessig, ziemlich leicht löslich in Gasolin, kaltem Ligroin oder heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

Siedender Eisessig zersetzt nicht wie beim Dimethylaminoderivat; auch in siedendem Xylol tritt keine Gelbfärbung ein.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die bei Wasserzusatz verschwindet. Es tritt hier jedenfalls die analoge Spaltung wie beim Dimethylaminoderivat ein.

Dissoziation in hochsiedenden Solvenzien. Die farblose Lösung in Benzoesäure-äthylester oder geschmolzenem Naphthalin färbt sich beim Kochen stark gelb. Diese gelbe Lösung zeigt den Absorptionsstreifen des Triphenylmethylen (0.518—0.525 μ). Beim Schütteln mit Luft tritt fast völlige Entfärbung ein, gleichzeitig verschwindet das Absorptionsspektrum des Triphenylmethylen. Bei neuerlichem Anwärmen erscheint es wieder, die Lösung nimmt wieder die charakteristische Triphenylmethyl-Farbe an. Der Versuch kann mit derselben Lösung öfters wiederholt werden, doch ist dann die Aufhellung beim Schütteln weniger deutlich. Die Wiederholung gelingt aber hier viel öfter als beim Dimethylaminoderivat.

¹⁾ I. c., auch P. Fischer, Inauguraldissert., Dresden 1905, S. 40.

1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethyl-sulfid
(Formel III).

Zur Reinigung wurde aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Alkohol, zum Schluß aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, schön krystallisierte Blättchen. Bei raschem Erhitzen sintert die Substanz bei 145° unter Gelbfärbung und schmilzt bei 146—148° zu einer gelben Flüssigkeit.

0.1711 g Sbst.: 0.5141 g CO₂, 0.1007 g H₂O. — 0.2474 g Sbst.: 0.1463 g SO₄Ba.

C₂₇H₂₅NS. Ber. C 81.94, H 6.40, S 8.12.

Gef. » 81.95, » 6.58, » 8.12.

Der Körper ist in festem Zustande völlig beständig.

Die Substanz löst sich außerordentlich leicht in Benzol oder Chloroform, sehr leicht in Xylol oder Aceton, leicht in Toluol, Äther oder heißem Ligroin, dagegen schwer in kaltem Ligroin, in Gasolin, Alkohol oder Eisessig.

In verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure unlöslich.

Ätherische Salzsäure fällt aus den Lösungen in organischen Solventen ein farbloses krystallisiertes Chlorhydrat, das in verdünnter Salzsäure unlöslich ist (Trennung vom Disulfid, das sich leicht in verdünnter Salzsäure löst).

In siedendem Eisessig zersetzt sich die Substanz unter Gelbfärbung.

In siedendem Toluol tritt noch keine Färbung auf. In siedendem Xylol tritt eine schwache Gelbfärbung ein, die beim Erkalten nicht wieder verschwindet: diese gelbe Lösung zeigt nicht das Triphenylmethyl-Spektrum.

Dissoziation in siedendem Naphthalin. Ein Reagensglas wird zu etwa einem Drittel mit geschmolzenem Naphthalin gefüllt. Dann wird eine Messerspitze des Thioäthers eingetragen und rasch zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelgelb und zeigt vor dem Spektroskop den charakteristischen Absorptionstreifen des Triphenylmethyls bei 0.518—0.525 μ . Beim Schütteln wird die Lösung hellgelb und gleichzeitig verschwindet das Absorptionsspektrum des Triphenylmethyls. Bei neuerlichem Erhitzen wird die Farbe wieder dunkler und der Absorptionstreifen erscheint nochmals. Einmal kann der Versuch immer gut wiederholt werden, später bilden sich stark gefärbte Zersetzungsprodukte.

Spaltung durch Schwefelsäure. 1.5 g des reinen 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethylsulfids wurden nach und nach in 30 cem konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Die Substanz löste sich unter Schwefeldioxydentwicklung mit roter Farbe. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung auf Eis gegossen, wobei Entfärbung und Fällung des Triphenylcarbinols eintrat. Die milchige Flüssigkeit wurde ausgeäthert.

Die ätherische Lösung wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es wurden so 0.9 g Triphenylcarbinol (Schmelzpunkt der Mischprobe 160.5—162°) erhalten; berechnet 0.98 g.

Die schwefelsaure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann ausgeäthert. Die ätherische Flüssigkeit wurde nach Waschen mit Wasser und Trocknen eingedampft; sie ergab 0.5 g *p*-Dimethylanilino-disulfid (Schmelzpunkt der Mischprobe 115—118°); berechnet 0.57 g.

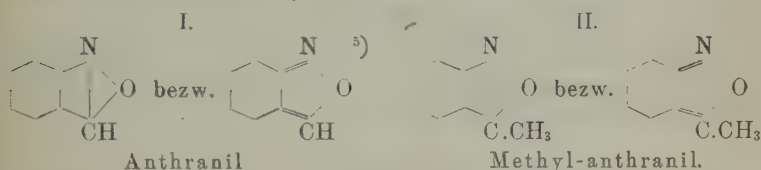
68. Eug. Bamberger: Weiteres über Anthranil und Methyl-anthranil.

(XX. Mitteilung über Anthranil.)¹⁾

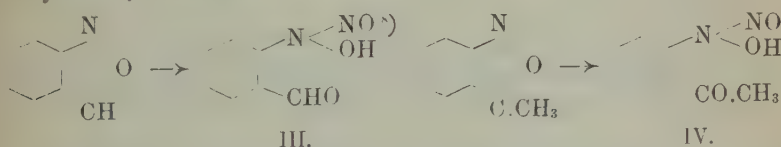
(Eingegangen am 8. März 1915.)

Die folgenden, im Herbst 1910 begonnenen und 1913 abgeschlossenen Versuche sind aus dem Wunsch hervorgegangen, die Stützen des üblichen Anthranil-Symbols noch tragfähiger zu machen. Dies Ziel ist — wenn auch auf andere Weise als ursprünglich geplant war — erreicht worden.

Man erinnere sich: die wichtigste Grundlage der Formel des Anthranils²⁾ bildet seine Beziehung zu dem als *l*-Methyl-benz- β,γ -isoxazol³⁾ erkannten Methyl-anthranil⁴⁾:



Daß diese Stoffe im Verhältnis der Homologie stehen, wurde durch eine längere Versuchsreihe⁵⁾ festgestellt, unter anderm auch — worauf es hier ankommt — durch den Nachweis, daß sie sich (zwar nicht quantitativ, aber qualitativ) gleichartig gegen salpetrige Säure verhalten. Anthranil wird durch dieses Agens in *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin, *l*-Methyl-anthranil in *o*-Aceto-nitroso-phenylhydroxylamin⁷⁾ verwandelt:



¹⁾ 17. Mitteilung J. pr. [2] 81, 254 [1910]. — 19. Mitteilung B. 44, 1966 [1911].

²⁾ B. 42, 1647 [1909]. ³⁾ Nomenklatur ibid. 1674.

⁴⁾ Bamberger und Elger, B. 36, 1611 [1903].

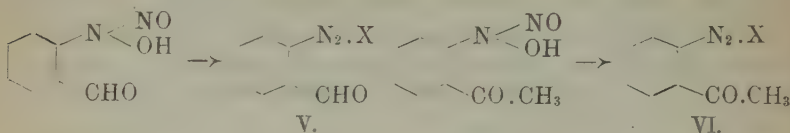
⁵⁾ B. 42, 1664 [1909].

⁶⁾ B. 42, 1665, 1688, 1695, 1701—1704 und 1707 [1909]; 43, 122, 3324 [1910]; J. pr. [2] 81, 261, 1262 [1910].

⁷⁾ Die sonstigen (Haupt-)Produkte spielen bei der vorliegenden Betrachtung keine Rolle.

⁸⁾ Von der Tautomerie $R.N \begin{smallmatrix} \diagup NO \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} \rightleftharpoons R.N:N.OH$ kann hier abgesehen werden.

Auch diese Nitrosamine kennzeichnen sich als Homologe, und zwar bei der Reduktion; sie sind zu den um ein Sauerstoffatom ärmeren Diazoniumverbindungen reduzierbar, ersteres zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-benzaldehyds, letzteres zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons¹⁾:



Das Nitrosamin des *o*-Hydroxylamino-benzaldehyds (III.) kann unschwer in krystallisierter Form isoliert werden²⁾; dasjenige des *o*-Hydroxylamino-acetophenons (IV.) wurde zwar sicher, aber nur durch Farbreaktionen seiner Lösung charakterisiert³⁾. Alle Versuche, es in reinem Zustand darzustellen, schienen daran zu scheitern, daß das zur Nitrosierung des Methyl-anthranils benutzte Gemisch von Natriumnitrit und Salzsäure teilweise chlorierend wirkt und einen erheblichen

Teil des Methyl-anthranils in sein Dichlorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NCl}_2\text{C}\cdot\text{CH}_3$ (I.), verwandelt.

Ich hoffte, wenn ich die Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzte, die Chloraddition vermeiden und zum reinen *o*-Aceto-phenylhydroxylamin-nitrosamin (IV.) gelangen zu können. Diese Erwartung hat sich nicht erfüllt — wohl deswegen, weil das gesuchte Nitrosamin zu rasch zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons (VI.) reduziert wird. Die

Nitrosierung des Methyl-anthranils

nimmt bei Benutzung verdünnter Schwefelsäure⁴⁾ einen unvermuteten Verlauf. Zwar entsteht eine Substanz von der Zusammensetzung des

¹⁾ B. 42, 1681–1684, 1692, 1695, 1708 [1909]; 43, 3326 [1910]. Eventuell spontan B. 28, 246 [1895].

²⁾ Von G. Heller als »Anthranil-nitrosamin« beschrieben (J. pr. [2] 77, 145, 161, 168 [1908]), von Bamberger und Lublin als $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{OH})\text{NO}$ erkannt (B. 42, 1676, 1689 [1909]).

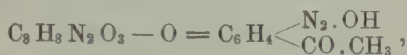
³⁾ l. c. 1695: s. a. Bamberger und Fodor, B. 43, 3324, Note 5 [1910] und Bamberger, J. pr. [2] 81, 260 [1910]. Siehe auch S. 541 unten.

⁴⁾ Bamberger und Elger, B. 36, 1611, 1621 [1903]; s. a. Heller, J. pr. [2] 80, 326 [1909]; Bamberger, ibid. 81, 261 [1910]. Zugleich entsteht viel vom Diazoniumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{X}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

⁵⁾ Vermutlich entsteht auch mit Salzsäure von entsprechender Konzentration die nämliche Substanz; der betreffende Versuch wurde nicht ausgeführt.

gesuchten Nitrosamins¹⁾, $C_8H_8N_2O_3$, aber von wesentlich anderen Eigenschaften, als von solchem zu erwarten ist. Das vorläufig als S bezeichnete, leicht in Ätzlauge, Ammoniak und Soda lösliche Nitrosierungsprodukt verhält sich folgendermaßen:

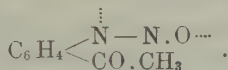
1. S wird durch salpetrige Säure und andere Reduktionsmittel (sogar schon beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren²⁾), wie das isomere *o*-Aceto-nitroso-phenylhydroxylamin (IV.), zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons desoxydiert:



das in Form des β -Naphthol-Azofarbstoffes³⁾ und durch Umwandlung in *o*-Oxy-acetophenon identifiziert wurde.

Dementsprechend färbt S die eisessigsäure Lösung von α -Naphthylamin nach Zusatz einiger Stäubchen Zinkstaub oder beim Rühren mit einem Zinkstab violett.

Diese Reaktionen weisen auf die Atomgruppierung:



2. Die Ketonnatur von S erhellt aus dem Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit dem es sich zu einem Hydrazon von der Formel $C_8H_8N_2O_2(:N.NH.C_6H_5)$ kondensiert. Das entsprechende *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_8H_8N_2O_2(:N.NH.C_6H_4.NO_2)$, bildet zwei, durch die Farbe und gewisse Löslichkeitsverhältnisse unterschiedene Arten von Metallsalzen⁴⁾.

3. Erhitzt man S mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so lagert es sich⁵⁾ in ein Gemisch zweier, durch Dampf trennbarer Isomere um. Beide sind ungleich beständiger als S, beide gelb und beide diazotierbar. Im Gegensatz zu S sind sie nicht sauer, sondern schwach basisch. Das in vorherrschender Menge entstehende und daher etwas genauer erforschte, dampfflüchtige Umlagerungsprodukt ist zweifellos ein Keton; es vereinigt sich mit Semicarbazid zu einem (in einer goldgelben und einer scharlachroten Form existierenden) Semicarbazon von der Formel $C_8H_8N_2O_2(:N.NH.CO.NH_2)$. Der che-

¹⁾ Wahrscheinlich entsteht auch dieses; vergl. S. 542 oben.

²⁾ In diesem Fall nur zum sehr geringen Teil; s. unter 3. und dortige Note.

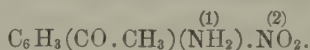
³⁾ Bamberger und Elger, B. 36, 1621 [1903].

⁴⁾ Siehe experiment. Teil S. 559 und 560.

⁵⁾ Indem zugleich ein wenig Diazoniumsalz entsteht; vergl. S. 566 unter »Resultat«.

mische, physikalische und auch färberische Charakter des Ketons erinnert in so auffallender Weise an *o*-Nitranilin, daß sich dem Experimentator die Überzeugung aufdrängt, er habe es mit einem Abkömmling dieses Körpers zu tun. Darin wird er durch die Beobachtung bestärkt, daß bei der Reduktion des flüchtigen Umlagerungsprodukts eine Base mit der typischen Farbreaktion der *o*-Diamine erhalten wird.

So ergibt sich für das Keton die Formel eines Aceto-nitranilins:



Von dem gleichzeitig auftretenden, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Isomeren konnte nicht genug für eine Analyse beschafft werden; Entstehungsweise und Eigenschaften, besonders das Verhalten bei der Reduktion, weisen aber mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hin, daß es das dem flüchtigen Keton isomere *p*-Nitranilin-Derivat von der Formel $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}.\text{CH}_3)(\text{NH}_2)^{(1)}.\text{NO}_2^{(4)}$ ist.

4. Bei der Behandlung von S mit Chlorkalk wird ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt. Das Substitutionsprodukt zeigt gegenüber Jodkalium-Stärkelösung den Charakter eines Chlorimids; es ist daher als $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NCl})\text{NO}_3$ oder genauer — bei Berücksichtigung der Reaktionen 1, 2 und 3 — als $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NCl})(\text{NO}_2)(\text{CO}.\text{CH}_3)$ zu formulieren.

Das Chlorimid ist in noch viel höherem Grad als die Säure S durch Umlagerungsfähigkeit ausgezeichnet. Schon bei kurzem Erwärmen mit Wasser, unter Umständen sogar ohne äußeren Anstoß (beim Aufbewahren), isomerisiert es sich zu einer gelben, schwach basischen, diazotierbaren, dampfflüchtigen Substanz, welche — wie das unter 3. angeführte Keton — eine unverkennbare Familienähnlichkeit mit *o*-Nitranilin zeigt und wohl zweifellos als gechlortes Aceto-*o*-nitranilin, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{CO}.\text{CH}_3)(\text{NH}_2)^{(1)}.\text{NO}_2^{(2)}$, anzusprechen ist. Eine zweite, zugleich (in winziger Menge) entstehende Base ist wahrscheinlich das isomere $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{CO}.\text{CH}_3)(\text{NH}_2)^{(1)}.\text{NO}_2^{(4)}$.

5. Übergießt man S mit ätherischer Diazomethanlösung, so findet lebhaft Gasentwicklung statt¹⁾.

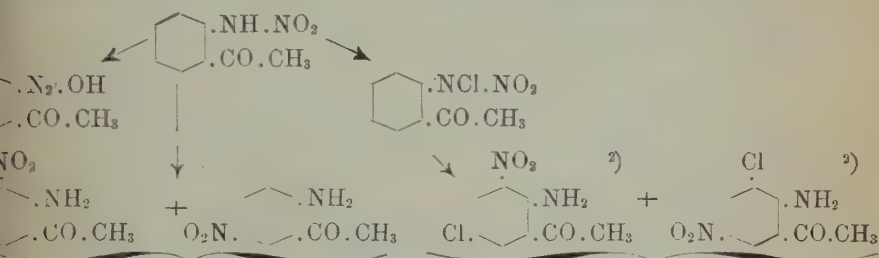
Aus der Gesamtheit der bisher angeführten Reaktionen und aus der Bildungsweise (Nitrosierung von Methyl-anthranil) ergibt sich mit

¹⁾ Der Versuch wurde nur mit einer winzigen Menge von S ausgeführt. Über die Reaktion s. A. Angeli, G. **28**, 11 [1898]. — R. Scholl, A. **345**, 370 [1906] und **338**, 6.

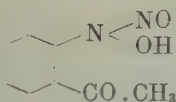
zwingender Notwendigkeit, daß die Säure S zur Klasse der Arylnitramine gehört, und zwar als



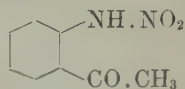
aufzufassen ist. Ihre bis ins kleinste zu verfolgende Ähnlichkeit mit Phenylnitramin wird jedem, der die Chemie dieses Körpers kennt, auch ohne besonderen Hinweis auffallen. Die Fähigkeit, so leicht zu einem Diazoniumsalz¹⁾ reduzierbar zu sein, sich zu Nitranilinen umzulagern, ferner ein Chlorimid zu bilden, das seinerseits die ausgesprochene Neigung hat, sich zu (gechlortem) Nitranilin zu isomerisieren — alle diese Eigenschaften teilt die Säure S mit dem Phenylnitramin. Auch der physikalische Charakter beider Stoffe zeigt bemerkenswerte Übereinstimmung. Formuliert man S als *o*-Aceto-phenylnitramin, so erscheint sein Chemismus fast selbstverständlich:



Aus Methyl-anthranil und salpetriger Säure können also die beiden Isomeren



und



o-Aceto-nitroso-phenylhydroxylamin *o*-Aceto-phenylnitramin
erhalten werden — das erstere freilich in so geringer Menge, daß es nur in gelöster Form nachweisbar ist³⁾. Ich vermute indes, daß auch dieses bei der Nitrosierung des Methyl-anthranils in nicht ganz unerheblicher Menge erzeugt wird und sich der Darstellung in reinem Zustand nur infolge allzu raschen Übergangs in das Diazoniumsalz

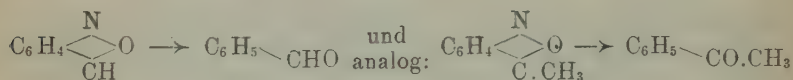
¹⁾ Siehe außer meinen älteren Untersuchungen auch Orton und Pearson, Soc. **93**, 731 [1907] und Baeker, »Die Nitramine« (Stuttgart 1912), S. 51.

²⁾ Die Stellung des Chloratoms ist nicht bestimmt; die in obigen Formeln angenommene gründet sich auf die Analogie mit dem Chlorimid des Phenylnitramins (E. Bamberger, B. **27**, 377 [1894]).

³⁾ Bamberger und Lublin, B. **42**, 1695 [1909]; s. a. S. 538, Note 3.

des *o*-Amino-acetophenons¹⁾ entzieht; von letzterem wurden beträchtliche Quantitäten in Form des β -Naphthol-Farbstoffes isoliert¹⁾.

Von den zahlreichen, im experimentellen Teil beschriebenen Nebenprodukten erwähne ich hier den Stammkörper des Methyl-anthranils, das Acetophenon, da seine Auffindung die Frage nach der Homologie von Anthranil und Methyl-anthranil ein wenig berührt. Wird doch, wie erinnerlich, aus Anthranil (und alkoholischem Hydroxylamin) Benzaldehyd in Form seines Oxims erhalten, indem das fünfgliedrige Ringsystem unter Einbuße seines Stickstoffatoms zerstört wird²⁾:



Anthranil und salpetrige Säure.

Der Verlauf dieser Reaktion ist in ihren wesentlichen Zügen bereits früher klargelegt worden; nur ein Nebenprodukt³⁾ bedarf noch

¹⁾ Bamberger und Elger, B. **36**, 1615, 1621 [1903]. — Bamberger und Lublin, B. **42**, 1686, 1696, 1708 [1909] und dortige Zitate.

²⁾ Bamberger und Demuth, B. **34**, 4024 [1901]; s. a. Auwers, B. **29**, 1259 [1896].

³⁾ Außer dem B. **42**, 1698, s. a. 1684 [1909], erwähnten Diazoniumsalz das sich mit β -Naphthol zu dem »beständigen Farbstoff F« vereinigt. — Nachträglich: Dieses Diazoniumsalz läßt sich am besten, wie ich 1908 mit meinem damaligen Privatassistenten Dr. A. Fodor feststellte, unter Anwendung von Bromwasserstoff darstellen:

Man löst 2.5 g Anthranil in 30 ccm rauchendem (66-proz.) Bromwasserstoff (Kahlbaum) und diazotiert nach Bamberger und Lublin (B. **42**, 1690 [1909]). Alsdann verdünnt man, unbekümmert um den krystallinischen Bodensatz (BrNa?), allmählich mit 100 g Eiswasser, was Trübung der Lösung und Abscheidung eines rotbraunen, harzigen Stoffes zur Folge hat. Man beseitigt letzteren durch Ausschütteln mit Äther und wiederholt dies Verfahren (mit je 100 ccm) sehr häufig, bis die ätherische Schicht farblos ist; sie hinterläßt allerdings auch dann noch etwas rotbraunes Harz. Beim Eingießen der wäßrigen Diazoniumlösung in eine β -Naphthollösung (aus 2.5 g Naphthol, 20 g NaOH und 500 g Wasser) fällt ein schöner, roter Farbstoff (2.8 g) aus, der abgesaugt, mit alkalischem Wasser ausgewaschen, mit verdünnter Natronlauge einige Zeit gekocht, wieder filtriert und (wie oben) ausgewaschen wird. Durch Umlösen aus kochendem Eisessig kann er leicht in schön krystallisierter Form und vom konstanten Schmp. (korr.) 270° erhalten werden.

Welche Vorgänge beim Kochen mit Eisessig stattfinden (Anhydrierung, Acetylierung usw.?) kann ich nicht sagen, wie mir denn überhaupt eine eingehende Untersuchung nicht mehr möglich war.

der Aufklärung — jene Säure, die im Waschwasser des *o*-Aldehydo-phenylhydroxylamin-nitrosamins, $C_6H_4\begin{smallmatrix} N(NO).OH \\ \diagup \\ CHO \end{smallmatrix}$ ¹⁾, aufgefunden wurde. Sie ist, wie ich bisher vermutet und inzwischen sicher festgestellt habe, identisch mit einer Säure »M«, welche den bei der Zersetzung des *rohen o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamins entstehenden *o*-Nitroso-benzaldehyd²⁾ begleitet und mittels Sodalösung von ihm getrennt wurde. Obwohl im Verlauf vieler Versuche jedes Stäubchen gesammelt wurde, stand mir so wenig³⁾ von diesem kostbaren Präparat zur Verfügung, daß seine chemische Natur schwerlich enträtselt worden wäre, hätte nicht das Studium der Nitrosierung des Methyl-anthranils unerwarteterweise auch auf die Säure »M« ein Streiflicht geworfen.

Sie ist von ausgesprochener Acidität, (teilweise) unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig und dem Phenylnitramin sowie dem *o*-Acetophenylnitramin so außerordentlich ähnlich, daß alle für dieses angegebenen Reaktionen (abgesehen von einer *scheinbaren*, noch zu besprechenden Ausnahme) Wort für Wort auch für »M« gelten. Wie Aceto-Phenylnitramin zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons, wird »M« zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-benzaldehyds reduziert; auch hier kann die Reaktion nicht nur durch spezifische Reduktionsmittel (salpetrige Säure, Zinkstaub), sondern auch durch Wasserstoffionen bewirkt werden. »M« kondensiert sich wie Aceto-phenylnitramin mit Phenylhydrazin und *p*-Nitro-phenylhydrazin zu Hydrazonen, die denen des Aceto-phenylnitramins überraschend ähnlich sind und lagert sich — wiederum wie Aceto-phenylnitramin — unter der Einwirkung von Mineralsäuren in eine gelbe, schwach basische, mit Dampf flüchtige Substanz vom Charakter des *o*-Nitrnilins um. Endlich ist auch »M« zur Bildung eines Chlorimids befähigt, welches sich, wie dasjenige des *o*-Aceto-phenylnitramins, äußerst leicht zu einer (gechlorten) Base von den typischen Eigenschaften des *o*-Nitrnilins isomerisieren zu können scheint.

Die auch in den feinsten Details hervortretende Übereinstimmung im Verhalten des Aceto-phenylnitramins und der Säure »M«, welche übrigens auch mit Diazomethan unter starker Gasentwicklung reagiert⁴⁾, läßt keinen Zweifel, daß beide im Verhältnis der Homologie

¹⁾ Bamberger und Fodor, B. **43**, 3325 [1910].

²⁾ *ibid.* 3327. ³⁾ Vergl. S. 574, Note 4.

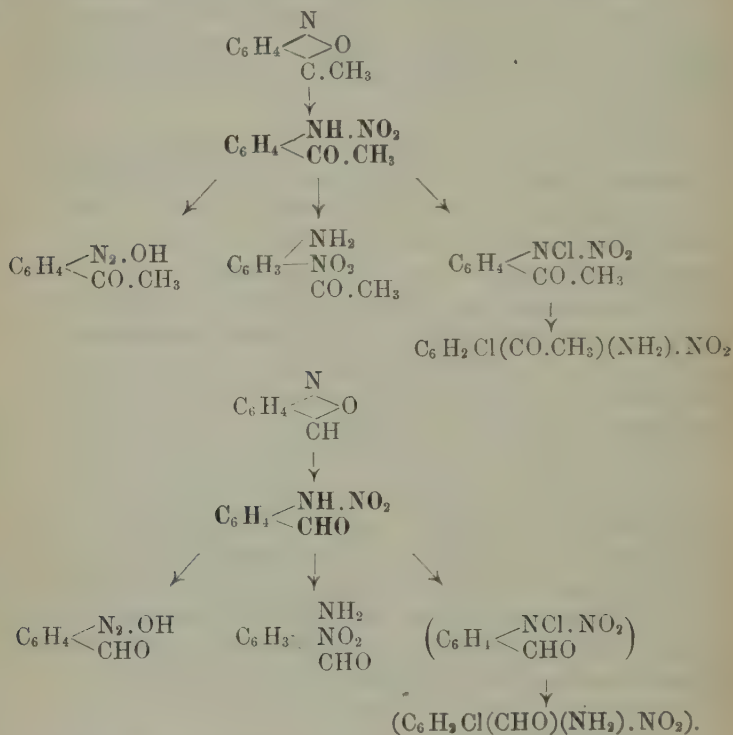
⁴⁾ Vergl. die Fußnote auf S. 540.

stehen. Ist jenes *o*-Aceto-phenylnitramin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, so kann diese nichts anderes sein, als:



So erklärt sich, daß nur »M« imstande ist, Silbernitrat zu reduzieren.

Die Gleichartigkeit des Reaktionsbildes erhellt aus folgender Übersicht des Verhaltens der aus Methyl-anthranil bezw. Anthranil mittels salpetriger Säure dargestellten Säuren²⁾:



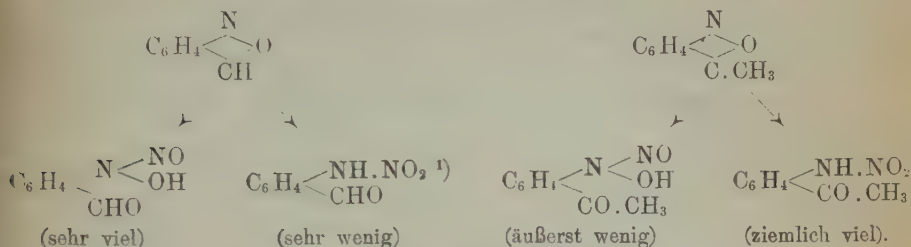
Die Homologie der Nitrosierungsprodukte des Anthranils und des Methyl-anthranils ist eine weitere Bestätigung der Homologie dieser

Basen und damit eine neue Stütze der Anthranilformel: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$.

¹⁾ In äußerst geringer Menge entsteht dies auch aus Anthranil, Natriumnitrit und 20-prozentiger Schwefelsäure; vergl. S. 575, Note 6.

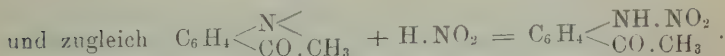
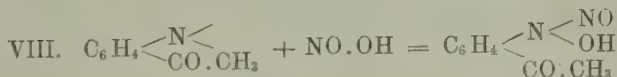
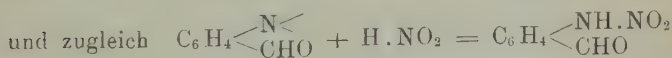
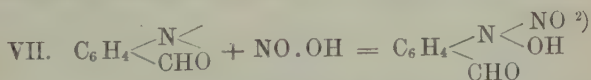
²⁾ Verschiedene Versuche zur Synthese derselben sind bisher fehlgeschlagen.

Im übrigen läßt sich das experimentelle Ergebnis vorliegender Untersuchung dahin zusammenfassen, daß aus Anthranil und aus Methyl-anthranil unter der Einwirkung salpetriger Säure nicht nur, was schon bekannt war, Nitroso-arylhydroxylamine (»Isonitramine«), sondern auch Arylnitramine entstehen:



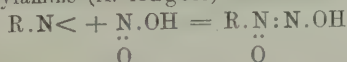
Arylnitramine sind bisher aus Arylhydroxylaminen, zu denen ja die Anthranile ihrem Wesen nach gehören, nicht erhalten worden.

Schließlich noch ein Wort über die Frage: Wie entstehen die Nitramine aus Anthranilen? Ich glaube, eine befriedigende Antwort auch hier in der Annahme zu finden, daß sich das fünfgliedrige Ring-system der Anthranile (Benzisoxazole) unter Bildung der Molreste $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHO} \quad \text{O} \end{array}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$ öffnet, um mit den Elementen der salpetrigen Säure auf zweierlei Art zusammenzutreten:



¹⁾ Ich werde demnächst mit Dr. Landau zeigen, daß auch aus Phenylhydroxylamin und salpetriger Säure neben dem Isonitramin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{array}{c} \text{NO} \\ \text{OH} \end{array}$, etwas Phenylnitramin entsteht und bei dieser Gelegenheit die Bedeutung der Reaktion für die Chemie der Nitrimine erörtern.

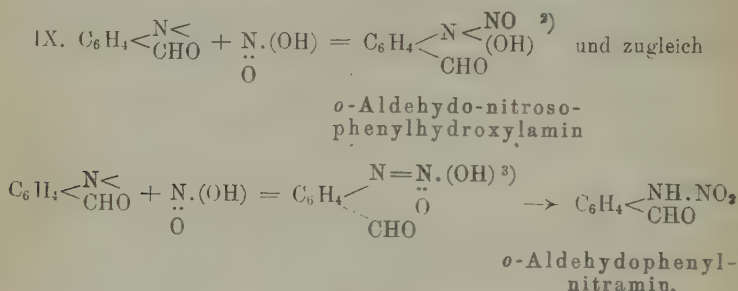
²⁾ Die Reaktion läßt sich natürlich auch mit der tautomeren Form des Nitroso-phenylhydroxylamins (A. Angeli) darstellen:



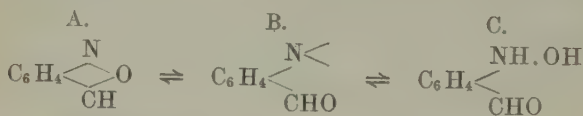
(Bamberger und Lublin, B. 42, 1680, Note 1 [1909]).

Die salpetrige Säure wirkt im vorliegenden Fall, wenn diese Auffassung zutrifft, gleichzeitig im Sinn der Formeln NO.OH und H.NO_2 . Daß sie auch als Nitrowasserstoff reagieren kann, ist längst bekannt¹⁾.

Die Reaktionsverhältnisse lassen sich indes auch sachgemäß beschreiben, ohne daß man die Tautomerie der salpetrigen Säure heranzieht; man braucht nur die Tautomerieformeln der Nitramine $\text{R.NH.NO}_2 \rightleftharpoons \text{R.N:NO.OH}$ in die zweite Hälfte der Gleichungen VII (oder VIII) einzustellen:



An diesen Betrachtungen über die Bildungsart der Nitramine aus Anthranilen wird prinzipiell nichts geändert, wenn man an der früher aufgestellten Hypothese⁴⁾ festhält, daß in einer Anthranillösung ein doppeltes Gleichgewicht besteht:



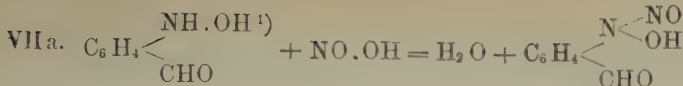
in welchem die Konzentration der Stoffe von B und C äußerst gering, praktisch gleich Null ist. Man hat alsdann nur die Gleichung VII (S. 545) durch die folgende zu ersetzen:

¹⁾ Vergl. z. B. Victor Meyers Synthesen der Nitro-paraffine; ferner Ringschließungen unter Abspaltung einer Nitrogruppe aus dem Benzolkern vom gleichen Autor, B. 22, 319 [1889]; 23, 714 [1890]; A. 264, 129; ferner Kehrman, B. 32, 2601 [1899]; Reich und Gaigalian, B. 46, 2380 [1913] und dortige Zitate; Möhlau, Beyschlag und Köhres, B. 45, 131 [1912]; Kehrman und Ringer, B. 46, 3015 [1913].

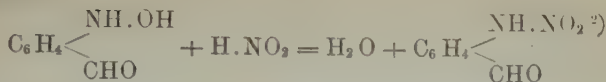
²⁾ Vergl. Fußnote 2 auf S. 545.

³⁾ Wenn ich mich recht erinnere, ist vor wenigen Jahren festgestellt worden, daß sich salpetrige Säure als solche an eine ungesättigte Molekel addieren kann. Leider konnte ich die betreffende Literaturstelle nicht mehr auffinden.

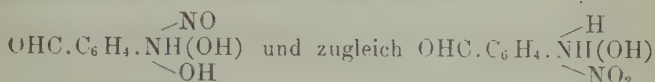
⁴⁾ B. 42, 1657 [1909].



und zugleich



In diese Gleichungen lassen sich selbstverständlich hypothetische Additionsprodukte als Zwischenglieder einschalten:

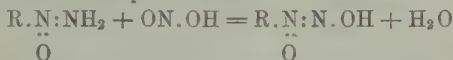


Experimenteller Teil.

Ueber die Einwirkung von Natriumnitrit und Schwefelsäure auf Methyl-anthranil.

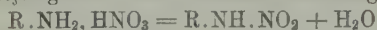
Die ersten, mit Methyl-anthranil, Schwefelsäure und Natriumnitrit angestellten Versuche verliefen in qualitativer und quantitativer Beziehung unbefriedigend. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer braungelben, mit viel Harz durchsetzten und nur wenige Krystalle enthaltenden Emulsion, aus der kaum 10% (nicht einmal ganz reinen) *o*-Acetophenylnitramins herausgearbeitet werden konnten. Durch systematische

1) Die Gleichung ist auch anwendbar, wenn man statt des Arylhydroxylamins das tautomere Aminoxyd einsetzt:



Über Anilinoxyd als tautomeres Phenylhydroxylamin siehe Bamberger und Tschirner, B. 32, 343 [1899]. Siehe auch Fromm, A. 396, 85 [1913]. In einer Kontroverse mit Wolfenstein (B. 32, 1159 [1899]) hätte ich auch auführen können, daß ich diese Tautomeriefage schon ein Jahr vor Erscheinen der Wolfensteinschen Arbeit erörtert habe — nämlich in der Dissertation meines Schülers E. Hindermann (S. 18) (erschienen in Zürich, April 1897). Die dort vertretene Ansicht ist als »Privatmitteilung von Prof. Bamberger« angeführt.

2) Die Bildung der Nitramine aus Arylhydroxylaminen und salpetriger Säure erinnert an diejenige aus Amin-Nitraten und Essigsäureanhydrid:



(E. Bamberger, B. 28, 400 [1895]; E. Bamberger und Kirpal, ibidem 535. Siehe auch E. Bamberger und E. Hoff, A. 311, 99 [1900]), bei der möglicherweise ein dem obigen analoges Additionsprodukt $\text{R.NH}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{array}$ eine Rolle spielt. Ich sehe von der üblichen Formulierung des Nitrats ab, da es fraglich ist, ob es sich um eine Ionenreaktion handelt.

Abänderung der Versuchsbedingungen (Konzentration der Schwefelsäure, Menge des Nitrits sowie Geschwindigkeit und Zeitabstände bei Zusatz des Nitrits usw.) gelang es schließlich, das Methyl-anthranil in ein nur ganz schwach gefärbtes, völlig harzfreies Krystallmagma zu verwandeln, aus dem sich auf mühelose Art 25—26 % analysenreines *o*-Aceto-phenylnitramin gewinnen ließen.

Eine weitere, erhebliche Verbesserung dieses Resultats dürfte durch die Natur der Reaktion ausgeschlossen sein, da der das Nitramin erzeugende Stoff — die salpetrige Säure — es auch wieder zerstört, indem er es zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons reduziert (s. später). Eine Steigerung der Nitritmenge über eine gewisse Grenze hinaus vermindert daher die Ausbeute an Aceto-phenylnitramin und erhöht diejenige an Diazosalz. Das Entstehen freier salpetriger Säure ganz zu vermeiden, scheint unmöglich: man kann sie aber durch ununterbrochenes Absaugen sehr rasch aus dem Reaktionsbereich entfernen. Bei Befolgung der nachstehenden, auf Grund zahlreicher Versuche¹⁾ ausgearbeiteten Vorschrift wird jeder das folgende Resultat unschwer reproduzieren können:

2 g Methyl-anthranil — wesentlich mehr auf einmal zu verarbeiten, scheint nicht ratsam — werden in dem aus einer früheren Mitteilung²⁾ bekannten, in diesem Fall 12.5 cm hohe Glasbecher unter Anwendung einer schnell arbeitenden Turbine mit 40 g 14.4-prozentiger Schwefelsäure³⁾ ($D = 1.1$) 3—4 Minuten lang fein emulsiert. Man läßt nun die in einer Bürette befindliche Lösung von 1.33 g scharf getrocknetem Natriumnitrit in 2.3 ccm Wasser in gleichen Abständen von je 20 Sekunden innerhalb 40 Minuten zutropfen und turbiniert nachher noch einige Minuten, so daß die Operation im ganzen etwa $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch nimmt. Die Tropfengröße, die selbstverständlich von Bedeutung ist, betrug $\frac{1}{34}$ ccm⁴⁾. Wesentlich ist, daß die dauernd von Eis und wenig Wasser umgebene Flüssigkeit in lebhafter und ununterbrochener Bewegung gehalten wird. Während des ganzen Vorgangs wird mittels eines mit der Wasserstrahl-Pumpe ver-

¹⁾ Die Säure ist im ganzen 49-mal dargestellt worden.

²⁾ Bamberger und Lublin, B. **42**, 1690 [1909].

³⁾ Sie darf um einige Prozente stärker sein. Solche von 31.2 %, äquivalent der früher benutzten Salzsäure von 23 %, ist viel zu konzentriert.

⁴⁾ Pipette mit Gummischlauch und Quetschbahn ist weniger zweckmäßig, da die Einhaltung gleicher Zeitabstände Schwierigkeiten machte. Die Tropfengröße betrug in diesem Fall $\frac{1}{23}$ ccm, Zeitabstand je 50 Sekunden, Gesamtdauer etwa 1 Stunde, Zeit des Zutropfens 50 Minuten.

bundenen, nahe an der Oberfläche mündenden Glasrohrs ein rascher Luftstrom über die Flüssigkeit gesaugt. Die Innentemperatur stieg nie über $1-1\frac{1}{2}^{\circ}$. Die ersten Tropfen erzeugen eine erst gelbliche, dann eigelbe, schließlich cadmiumgelbe Trübung. Nachdem die Hälfte bis Dreiviertel des Nitrits zugefügt ist, scheidet sich an der Wand, am Boden und am Rührer eine hell goldgelbe Salbe ab, die im weiteren Verlauf krystallinisch erstarrt. Man spült die Bürette zweimal je mit 0.5—1 ccm Wasser aus. Zum Schluß ist die Flüssigkeit klar und durchsichtig, ihre Farbe schwach gelblich. Wenn man die Krystalle absaugt, mit Eiswasser und einige Male (mit wenig stark gekühltem) Äther wäscht, so hinterbleibt reines, farbloses *o*-Aceto-phenylnitramin.

Ich fand es zweckmäßig, die stets auf etwa 0° gehaltene Lösung, in der nach hinreichend langem Turbinieren mit Jodkalium-Stärkelösung meist keine salpetrige Säure nachweisbar ist, nicht zu filtrieren, sondern sofort mit Ammoniumsulfat zu sättigen und dreimal mit je 40 ccm gekühltem Äther durchzuschütteln, wobei die Krystalle des Aceto-phenylnitramins vollständig in Lösung gehen. Die ätherischen Auszüge werden mehrere Male mit 0.5 ccm Eiswasser gewaschen, bis sie frei von Diazoniumsalz sind (mit α -Naphtholat nicht mehr »kuppeln«).

Nachdem so 5 Portionen Methyl-anthranil möglichst rasch nach einander verarbeitet sind, werden sowohl die ätherischen als die wäßrigen Schichten vereinigt und letztere noch viermal mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt, der dem übrigen Äther hinzugefügt wird; die wäßrige Lösung W bleibt bis zu weiterer Behandlung im Eisschrank (siehe S. 551). Das ätherische Extrakt wird mit je 25 ccm Ammoniak ($D = 0.914$) viermal ausgezogen (Ätherschicht A, S. 550.) Die hell bräunlich-gelbe, ammoniakalische Lösung wird dreimal mit je 3—4 ccm Äther gewaschen (der Waschäther kommt zum übrigen Äther) und bei gewöhnlicher Temperatur im Luftschaft auf $\frac{1}{5}$ ihres Volumens eingedunstet. Nachdem die hellgelbe, am Rand ausgeschiedene Krystallkruste — freies, infolge der Dissoziation des Ammoniumsalzes entstandenes Aceto-phenylnitramin — mit einigen Tropfen Ammoniak in Lösung gebracht ist, wird die Flüssigkeit von einem minimalen, auf der Oberfläche bemerkbaren Firnis durch ein Naßfilter abgegossen und unter Kühlung mit Eiswasser *tropfenweis* und *unter Umrühren* mit doppelnormaler Schwefelsäure versetzt. Sobald der infolge lokaler Übersäuerung abgeschiedene Niederschlag sich bei sorgfältigem Verreiben mit dem Glasstab nicht mehr völlig löst, setzt man die Fällung unter Anwendung einiger Tropfen $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure fort, saugt die schwach strohgelben Krystalle bei 0° ab und wäscht sie mit Eiswasser, bis der Ablauf mit Chlorbarium keine Trübung mehr gibt (S. 0.15 g;

Schmp. 101—103°; Sintern 96°.)¹⁾ Der Rest — die Hauptmenge — wird aus dem Filtrat in gleicher Weise gefällt, die fast farblosen Krystalle wiederum abgesaugt und die anhaftende Schwefelsäure mit Eiswasser entfernt. (S₁ 2.35 g; Schmp. 103—104°²⁾; beginnendes Sintern 99.5°)

Aus der mit Kochsalz versetzten Mutterlauge lassen sich durch Ausäthern usw. noch geringe Mengen von annähernd gleichem Reinheitsgrad gewinnen.

Ätherextrakt A (S. 549) ergibt, wenn man ihn nochmals mit 50 ccm Ammoniak ausschüttelt (Äther A₁) und die wäßrige Lösung in oben angegebener Weise der fraktionierten Fällung mit Schwefelsäure unterwirft, zwei weitere Partien ziemlich reinen Aceto-phenylnitramins (P. 0.02 g, Schmp. 96°, beg. Sintern 91°; dann Q. 0.07 g, Schmp. 99—101°, beg. Sintern 97°). Der in den beiden Filtraten (von S₁ und Q) verbleibende Rest, durch Ausäthern gesammelt und durch Umkrystallisieren des etwas Öl enthaltenden Ätherrückstandes aus heißem Wasser gereinigt, beträgt 0.04 g, Schmp. 100—102°. Gesamtausbeute 2.63 g, wovon 2.35 g ganz und das übrige fast rein.

Es kam vor, daß sich die etwas unreinen Anteile nicht vollständig in Äther lösten; in diesem Fall filtrierte man die wenigen bräunlichen Flöckchen und entfernte den größten Teil des Äthers durch Destillation, den Rest durch Eindunsten; der Rückstand war alsdann rein. Die Eigenschaften des Aceto-phenylnitramins werden später behandelt (S. 554).

Extrakt A₁ (s. o.) enthält außer neutralen noch geringe Mengen *schwach saurer Stoffe*, die beim Ausschütteln mit *n*-Natronlauge in diese übergehen und durch Säuren in Form ferrihydroxydähnlicher, in Wasser sehr wenig löslicher, amorpher Flocken gefällt werden (0.02 g). Man wäscht die nun völlig von Säuren befreite, ätherische Lösung zur Entfernung der Lauge mehrere Male mit Wasser, zuletzt unter Zusatz weniger Tropfen ganz verdünnter Essigsäure, trocknet mit Natriumsulfat und erhält als Rückstand ein dunkel rotbraunes Öl im Gewicht von 2.95 g, das zur Hauptsache aus unverändertem Methyl-anthranil besteht. Es wird mit strömendem Dampf behandelt und die Destillation unterbrochen, sobald einige Tropfen des Kondensats mit Quecksilberchlorid keine Fällung mehr geben. Im Kolben bleiben 0.38 g harziger, zum größten Teil in Wasser löslicher Stoffe. Das regenerierte Methyl-anthranil (1.98 g) kann über die Sublimatverbindung gereinigt und

¹⁾ Dies fraktionierte Ausfällen eignet sich auch zur Reinigung ganz unreiner (braun gefärbter, viel niedriger schmelzender) Säure; die zuerst ausfallenden Anteile sind die unreinsten. Das Trennungsv erfahren muß in solchen Fällen wiederholt werden.

²⁾ Die Schmelzpunkte der reinen Stoffe beziehen sich stets auf »abgekürzte« (Zinckesche) Thermometer.

zum gleichen Zweck wieder verwendet werden. Über das darin enthaltene *Acetophenon* s. S. 552.

Die inzwischen im Eisschrank aufbewahrte Diazoniumlösung W (S. 549) wird in dünnem Strahl unter Umrühren in die gekühlte Lösung von 8.3 g β -Naphthol und 34 g Natriumhydroxyd in 400 g Wasser gegossen. Der ausfallende, bordeauxrote Azofarbstoff, nachdem er abgesaugt, mit alkalischem und dann mit reinem Wasser gewaschen ist, mit 40 ccm *n*-Salzsäure¹⁾ verrieben, wieder filtriert und der trockne Rückstand (8.2 g; Schmp. 190°) durch einmalige, fast verlustlose Krystallisation aus Eisessig auf den konstanten Schmelzpunkt von 198.5—199° gebracht. Die roten Krystalle sind das von Bamberger und Elger²⁾ beschriebene *o*-Aceto-phenyl-azo- β -naphthol.

Nebenprodukte.

Eine krystallisierte Base.

Das Filtrat des eben erwähnten Azofarbstoffs wird nach einem Tag von einer inzwischen abgeschiedenen, geringen Trübung filtriert, mit Ätznatron gesättigt und fünfmal mit je 40 ccm Äther extrahiert. Der Auszug setzt an der Wandung bei 24-stündigem Stehen über Ätznatron gut ausgebildete, fast farblose Nadeln und über dem Trockenmittel harzige, braune Brocken ab. Man entfernt den Äther, nimmt den Rückstand (etwa 0.3 g) mit 2*n*-Schwefelsäure auf, alkalisiert die von einem schmierigen Produkt filtrierte Lösung und kocht, unbekümmert um die ausgefallenen Flocken, am absteigenden Kühler. Das an der Luft eingedunstete Destillat hinterläßt wenige, farblose, glasglänzende (nach einigen Tagen an der Luft ihren Glanz verlierende) lange Nadeln einer in kaltem Wasser schwer, in verdünnter Schwefelsäure leicht löslichen Base.

Neutrale, farbige Stoffe.

Beim vierten³⁾ Versuch bestand der Ansatz aus 2 g Methyl-anthranil, 40 g Schwefelsäure von 31.2% und 1.5 g Natriumnitrit, gelöst in 3 g Wasser. Temperatur — 3°. Die Nitritlösung tropfte in ca. 5 Minuten ein; die sich schon durch den Geruch verratende salpetrige Säure wurde nicht durch Absaugen entfernt. Das von Diazoniumsalzen und Säuren (nach der Vorschrift auf S. 548) befreite, mit Natriumsulfat getrocknete Ätherextrakt setzte innerhalb 24 Stunden dunkelbraunrote, flache, atlasglänzende, in konzentrierter Schwefelsäure mit brandroter Farbe lösliche Nadeln ab, die mit wenig Wasser vom Natriumsulfat befreit und aus kochendem Eisessig umkrystallisiert wurden. Ob ihr bei etwa 240° (unkorr.) liegender Schmelzpunkt konstant war, ließ sich bei der äußerst geringen Menge nicht feststellen.

¹⁾ Welche geringe Mengen der S. 563 erwähnten, dampfflüchtigen, in Nadeln krystallisierenden Base aufzunehmen scheint.

²⁾ B. 36, 1621 [1903]. ³⁾ s. S. 548 Note 1.

Das Filtrat der Nadeln schied innerhalb mehrerer Tage noch einige mg schwarzgrüner Nadeln und, als ein großer Teil des Äthers abdestilliert war, nach einem Tag schokoladebraune Krystalle (0.12 g) ab, die aus erkaltendem Eisessig in feinen, ziegelroten Nadeln anschießen, von englischer Schwefelsäure brandrot gelöst werden, ziemlich scharf bei 217—218° (unkorr.) schmelzen und, einige Grade höher erhitzt, aufschäumen. Auch hier verbot sich nähere Untersuchung wegen Mangel an Substanz. Möglicherweise liegt in einem der farbigen Nebenprodukte das noch unbekannte *o*-Azo-acetophenon, $C_6H_4 < \overset{N}{\parallel} CO \cdot CH_3 \quad H_3C \cdot OC > \overset{N}{\parallel} C_6H_4$, vor (?).

Acetophenon.

Das zurückgewonnene und durch Dampfdestillation gereinigte Methyl-anthranil (S. 550 unten und S. 551 oben) enthält Acetophenon. Es wurde in Alkohol gelöst, als Methylanthranil-Sublimat gefällt, letzteres durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und dann nach Zusatz von Chlorkalium mit einem Dampfstrom in reines Methyl-anthranil zurückverwandelt. Zu dieser Operation dienten unter anderm auch die aus den 10 ersten Versuchen¹⁾ regenerierten und dann vereinigten Präparate von Methyl-anthranil. Die äußerst geringen Mengen von Acetophenon — schon am Geruch deutlich erkennbar — sammelten sich in den letzten alkoholischen Mutterlaugen des Quecksilbersalzes an. Man ließ den Alkohol verdunsten, destillierte den Rückstand mit Dampf, isolierte durch Extraktion mit Äther einige Tropfen Öl und versetzte seine alkoholische Lösung mit Phenylhydrazin. Nach einigem Stehen krystallisierten weiße, seidenglänzende Nadeln vom konstanten Schmp. 105°, welche die dem Acetophenon-phenylhydrazon zukommende Eigenschaft zeigten, sich an der Luft allmählich in ein braunes, später fest werdendes Öl zu verwandeln. Der direkte Vergleich mit einem Kontrollpräparat ließ keinen Zweifel, daß das Phenylhydrazon des Acetophenons vorlag.

Acetophenon konnte des öfteren — in Form seines Phenylhydrazons — auch aus der wäßrigen Diazoniumlösung W (S. 551) isoliert werden; in solchen Fällen mag es durch die zersetzende Wirkung der Ätzelauge auf das Diazosalz entstanden sein. Die Diazoniumlösung wurde, nachdem sie (in einem speziellen

¹⁾ Die einzelnen Ansätze, zu denen insgesamt 13 g reines Methyl-anthranil verwendet wurden, unterschieden sich von den oben (S. 548) beschriebenen und zum Teil auch unter einander sowohl in Bezug auf die Menge und Konzentration der Schwefelsäure, die von 31.2 % (Versuch 1—7) bis 22.8 bzw. 14.2 % (Versuch 8 und 9) variierte, als auch in Bezug auf Menge und Geschwindigkeit des Zusatzes von Nitrit, das teils fest, teils in gelöster Form verwendet wurde. In der großen Mehrzahl der Fälle war das Rohprodukt mehr oder minder harzig. Kein einziger verlief so günstig wie der im Text beschriebene. Die Art der Verarbeitung war stets die gleiche.

Fall 1)) innerhalb 2–3 Stunden einige Milligramm einer hellziegelroten, in Alkalien mit blauer Farbe löslichen Substanz (s. u.) abgeschieden hatte, filtriert, in α -Naphtholat gegossen und das sehr stark alkalische Filtrat des Azofarbstoffs erschöpfend ausgeäthert. Das Extrakt hinterließ 0.35 g rot-braunes, mit einigen Krystallen durchsetztes Öl, aus dem durch Dampfdestillation usw. 0.12 g leicht beweglicher Öltröpfchen erhalten wurden. Sie ließen sich in ein bei 105° schmelzendes Phenylhydrazon verwandeln, das wiederum mit dem des Acetophenons identifiziert wurde.

Säure mit Indicator-Eigenschaften.

Aus Methyl-anthranil, Schwefelsäure und Natriumnitrit entsteht unter gewissen Umständen außer dem ziemlich stark (pseudo-)sauren Aceto-phenyl-nitramin und einer (vielleicht auch mehreren) amorphen, braunen Säure eine krystallisierbare, hellrote Substanz — leider auch sie in so geringer Menge, daß von näherer Untersuchung Abstand genommen werden mußte. Sie wurde aufgefunden, als die nach vollendeter Reaktion (aus 2 g Methyl-anthranil) erhaltenen Krystalle des Nitramins (s. S. 549) erst dreimal und dann ein viertes Mal mit Äther durchgeschüttelt wurden. Dies letzte Extrakt hinterließ einen spärlichen, gelbbraunen, mit tiefblauer Farbe in Ätzlauge und Ammoniak löslichen Rückstand. Eine damit offenbar identische Säure von gleichen Eigenschaften schied sich bei einer Reihe von Versuchen²⁾⁾ in Form mikroskopischer, orange- bis goldgelber Nadelchen zwischen der ätherischen und der wäßrigen Schicht aus, als nach beendeter Turbinierung mit Äther geschüttelt wurde. Man saugte ab und wusch den Rückstand wiederholt mit Eiswasser und mit Äther. Bisweilen krystallisierte bei 24-stündigem Stehen der Diazoniumlösung im Eisschrank noch mehr. Die Säure ist nicht nur in Äther, sondern auch in kochendem Alkohol schwer löslich. Natronlauge und Ammoniak nehmen sie mit einer, an Schweizers Reagens erinnernden, dunkelblauen Farbe auf, die nach kurzem Stehen graublau, violettblau, violettrot und nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde violettstichig braun wird. Säuert man die frisch bereitete, noch rein blaue alkalische Lösung an, so fällt die Säure anscheinend unverändert in hellroten Flocken wieder aus.

1) 11. Versuch: 6.68 g Methyl-anthranil, 135 g Schwefelsäure von 17 %, 3.67 g Natriumnitrit in 6.1 g Wasser. Dauer des Nitrit-Zusatzes 3 Stdn. 35 Min. Zeitabstand zwischen 2 Tropfen 1–1.5 Min.; zum Schluß $\frac{3}{4}$ Min. Salpetrige Säure am Ende deutlich riechbar. Reaktionsprodukt dunkel rot-braunes Öl, dunkelbraunes Harz und wenig orangegelbe Krystalle.

2) Nr. 6: 1.5 g Methyl-anthranil, 30 g Schwefelsäure von 31.2 %, 0.5 g Nitrit in 2 g Wasser. Nitrit-Zusatz in 12 Minuten. Nachturbinieren: 13 Minuten. Nr. 7: ebenso, aber 0.75 g Nitrit in 1.5 g Wasser. Nitrit-Zusatz in 10 Minuten. Nachturbinieren 20 Minuten. Nr. 8: 1.5 g Methyl-anthranil, 30 g Schwefelsäure von 22.8 %, 0.9 g Nitrit in 1.5 g H₂O. Nitrit-Zusatz in 30 Minuten. Nachturbinieren 12 Minuten.



krystallisiert aus erkaltendem Wasser in farblosen, seideglänzenden, bei langsamer Ausscheidung stark lichtbrechenden Nadeln oder Prismen, aus verdunstendem Tetrachlorkohlenstoff in intensiv glitzernden Prismen. Kleine Mengen²⁾ (0.01—0.02 g) lassen sich bei raschem Arbeiten zweckmäßig aus kochendem Wasser umkrystallisieren; größere Mengen verharzen dabei leicht zum Teil, da die Säure — zumal die nicht ganz reine — durch heißes Wasser allmählich etwas zersetzt wird³⁾. 0.15 g eines reinen Präparates hatten sich nach 25 Minuten langer Behandlung mit 18 ccm siedendem Wasser mit bräunlicher Farbe unter Hinterlassung von ganz wenig Harz gelöst; die aus dem Filtrat zuerst erscheinenden, kaum wägbaren Nadeln waren etwas bräunlich, die folgenden zwar nur hellgelb, schmolzen aber 1½—2° zu niedrig. Zum Umkrystallisieren eignet sich auch Alkohol besonders Kohlenstofftetrachlorid; auch behutsames Anspritzen der Acetonlösung mit Eiswasser ist empfehlenswert. Die Säure sintert und erweicht bei 102° und schmilzt⁴⁾ bei 103—104° (Vorbad 80°). Sie rötet Lackmus und Methylorange, bläut Kongo, ist aber ohne Wirkung auf Tropäolin. Die Affinitätsgröße dürfte der der Essigsäure nahestehen.

Löslichkeit. Wasser: kochend ziemlich leicht, kalt sehr schwer. — Alkohol: kochend sehr leicht, bei 0° schwer. — Aceton: schon kalt spielend. — Tetrachlorkohlenstoff: heiß sehr leicht, kalt mäßig leicht. — Äther: ziemlich leicht. — Gasolin: warm mäßig leicht, kalt sehr schwer: bildet gern übersättigte Lösungen, aus denen es erst beim Reiben in ganz kleinen Wärzchen krystallisiert.

Ätzalkalien, Ammoniak und Soda nehmen die Säure leicht auf. Sie läßt sich — vor Licht geschützt — sehr lange (jedenfalls 4½ Jahre) unzersetzt aufbewahren. In dieser Beziehung und auch betreffs der

¹⁾ Reinigung der Rohsäure durch fraktioniertes Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelsäure s. S. 549.

²⁾ Auch kleinere Mengen Phenylnitramin lassen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. Bamberger und Storch B. 27, 477 [1894].

³⁾ Als 2.75 g mit 100 ccm Wasser und der Rückstand mit weiteren Wassermengen ausgekocht wurde, bis das letzte Filtrat beim Abkühlen keine Krystalle mehr ausschied, blieben auf dem Filter große Mengen schwarzes, bei 100° zähflüssiges Harz zurück, so daß nur etwa 0.8 g reine Säure erhalten wurden. Allerdings war das Ausgangsmaterial etwas unrein (Schmp. 99—103°, beginnendes Sintern bei 95°).

⁴⁾ Die Schmelzpunkte der reinen Stoffe beziehen sich auf abgekürzte (Zinckesche) Thermometer.

Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren ist sie beständiger als Phenyl-nitramin.

0.1486 g Sbst.: 0.2874 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.1223 g Sbst.: 0.2398 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.0905 g Sbst.: 12.75 ccm N (16°, 731 mm).

C₈H₈N₂O₃. Ber. C 53.33, H 4.44, N 15.55.
Gef. » 52.75, 53.47, » 4.82, 4.26, » 15.71.

o-Aceto-phenylnitramin ist zwar schwer, aber (teilweise) unzer-
setzt mit Dampf¹⁾ flüchtig: erhitzt man ein wenig etwa 1/2 Minute
im Reagensglas mit Wasser am absteigenden Mikro-Kühler, so erhält
man ein farbloses, auch beim Kochen nicht riechendes und auf Zu-
satz von Eisenchlorid sich nicht färbendes Destillat²⁾ (4–5 Tropfen),
das durch salzsaures *p*-Nitrophenylhydrazin getrübt wird und beim
Schütteln das unten zu beschreibende, gelbe, in Ätzlauge mit tief-
roter Farbe lösliche Hydrazon abscheidet. Nach dem Diazotieren
rötet das Destillat α -Naphtholat sehr stark. Es ist also kein Zweifel,
daß Aceto-phenylnitramin (zum Teil) als solches mit Dampf flüchtig
ist. Beim Erkalten des Reagensrohrs krystallisiert fast alles unver-
ändert aus.

Reaktionen des Aceto-phenylnitramins)³⁾:

1. Fügt man einige Milligramm zu einer kochenden, mit etwas
Natronlauge versetzten, ammoniakalischen Silbernitratlösung, so tritt
erst nach 1–2 Minuten eine schwach bräunliche Farbe und geringe
Trübung auf; die Erscheinung ist kaum als Reduktion zu bezeichnen
(Unterschied vom *o*-Aldehydo-phenylnitramin s. S. 579).

2. Aceto-phenylnitramin verändert eine eisessigsäure Lösung von
 α -Naphthylamin selbst innerhalb 20 Stunden nicht; gibt man aber
ganz wenig Zinkstaub hinzu oder rührt man mit einem Zinkstab, so
erscheint nach wenigen Sekunden ein intensives Rotviolett. Daß dies
nicht etwa von abgespaltener salpetriger Säure herrührt, wurde durch
einen besonderen Versuch festgestellt. (Die eisessigsäure Lösung des
Aceto-phenylnitramins wird, nach einer Stunde in Jodkalium-Stärke-

¹⁾ Auch Phenylnitramin ist, was nachträglich bemerkt sei, mit kochen-
dem Wasser (zum Teil) als solches flüchtig, wie man durch einen Reagens-
rohrversuch mit wenigen Milligramm feststellen kann.

²⁾ Vergl. die Reaktionen des Aceto-phenylnitramins auf den folgenden
Seiten.

³⁾ Sämtlich im Mikro-Reagensglas (Durchmesser 0.8 cm, Höhe 5.2 cm)
mit einigen Milligramm ausgeführt; nur wenn gekocht und das Destillat ge-
sammelt wurde, hatte das Reagensrohr die üblichen Abmessungen: 13 cm
Höhe, 1.4 cm Durchmesser.

lösung gegossen, nicht blau. Essigsaures α -Naphthylamin wird bekanntlich durch salpetrige Säure sofort rotviolett.)

3. Erwärmt man die mit einigen Tropfen 2*n*-Schwefelsäure angesäuerte, wäßrige Lösung, so wird sie gelb; unterbricht man das Erwärmen bald, so färbt eine in α -Naphtholat gegossene Probe letzteres intensiv rot infolge der Bildung von Diazoniumsalz¹⁾. (Selbstreduktion wie bei Phenylnitramin.) Kocht man den Rest der schwefelsauren Lösung, so wird sie stärker gelb (wie bei Phenylnitramin) und riecht intensiv nach *o*-Oxy-acetophenon (phenolartig). Fängt man 6—7 Tropfen am absteigenden Mikro-Kühler auf, so erhält man ein klares, gelbes Destillat, das zwar den intensiven Geruch des genannten Ketons besitzt, aber dessen Eisenreaktion nicht in typischer Weise zeigt; statt des Violetts erscheint ein grünliches Hellbraun. Die Schwefelsäure erzeugt nämlich vorwiegend Aceto-*o*-nitranilin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{NO}_2$ ²⁾ (s. später), das dem Destillat die gelbe Farbe erteilt und, wie besonders festgestellt wurde, die Nuance der Eisenfärbung in der genannten Weise beeinflusst.

4. Die durch Schwefelsäure bewirkte Reduktion des *o*-Acetophenylnitramins zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons, die bei 3. nur unter Zerstörung eines Teiles des Nitramins möglich ist und überdies von einer teilweisen Umlagerung in Nitroamino-acetophenon begleitet wird, läßt sich selbstredend sachgemäßer bewerkstelligen, wenn man ein spezifisches Reduktionsmittel anwendet. Auch in diesem Fall ist, wie beim Phenylnitramin, salpetrige Säure zweckmäßig.

Man gibt zur wäßrigen, mit etwas verdünnter Essigsäure oder Metaphosphorsäure versetzten Lösung des Aceto-phenylnitramins einige Tropfen 1-proz. Natriumnitrits; die Flüssigkeit enthält jetzt das Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons, denn beim Eingießen einer Probe in β -Naphthiolatlösung fällt der früher beschriebene³⁾ Azofarbstoff (Schmp. 198.5—199°) aus. Kocht man, so tritt zwar Gelbfärbung ein, das Destillat (6—7 Tropfen) aber ist farblos und zeigt den Geruch und die typischen Reaktionen des *o*-Oxy-acetophenons: Eisenchlorid färbt rein violett; Natronlauge erzeugt ein schwaches, bei starker Verdünnung kaum wahrnehmbares Citronengelb, das auf Zusatz von Mineralsäure verschwindet.

Übrigens kann man dasselbe Resultat auch unter Anwendung einiger Tropfen 2*n*-Schwefelsäure erzielen, wenn man eine größere Menge Aceto-phenylnitramin (reichliche Federmesserspitze) und über-

¹⁾ Vergl. S. 539 unter 1. ²⁾ und dessen Isomeres S. 563.

³⁾ Bamberger und Elger, B. 36, 1621 [1903].

schüssiges 10-proz. Natriumnitrit verwendet. Das Destillat (5—6 Tropfen) ist auch in diesem Fall farblos und mit Öltröpfchen von *o*-Oxy-acetophenon durchsetzt. Letzteres wurde durch Farbreaktionen nachgewiesen und überdies in Form des (in überschüssiger Lauge) schwer löslichen, in fast farblosen Nadeln krystallisierenden Natriumsalzes¹⁾ isoliert.

5. Daß die Reduktion des Aceto-phenylnitramins zu Diazoacetophenon nicht nur durch Schwefelsäure oder salpetrige Säure bewirkt werden kann, läßt sich leicht zeigen, wenn man seine gesättigte, mit Essigsäure angesäuerte Lösung ganz kurz mit *wenig* Zinkstaub schüttelt. Das Filtrat kuppelt mit α -Naphtholat rein rot. Säuert man mit Metaphosphorsäure an und erhitzt zum Kochen, so riecht man deutlich *o*-Oxy-acetophenon.

6. Die wäßrige Lösung des Aceto-phenylnitramins scheidet — bei sehr starker Verdünnung erst nach schwachem Erwärmen oder nach kurzem Stehen — auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin hellgelbe Krystallflocken ab, die auf Zusatz verdünnter Natronlauge sofort mit tiefroter Farbe in Lösung gehen. (Sehr empfindliche Reaktion.) Das Rot vertieft sich in einigen Augenblicken und scheint sich beim Schütteln (mit Luft) wieder etwas aufzuhellen.

Salzsaures Phenylhydrazin fällt aus der wäßrigen Lösung der Säure das gleich zu beschreibende Phenylhydrazon nach einigem Stehen in hellgelben, seideglänzenden Nadelchen.

7. Das auch zum Nachweis kleiner Mengen geeignete Verhalten gegen Chlorkalk ist S. 569—573 beschrieben. (Vergl. auch S. 581.)

Salze des *o*-Aceto-phenylnitramins, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N} : \text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OMe.} \end{matrix} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$

Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N} : \text{NO} \cdot \text{OAg} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. Eine durch Auflösen von Aceto-phenylnitramin in der eben ausreichenden Menge verdünnten Ammoniaks hergestellte, neutral reagierende Lösung des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz von Silbernitrat in reichlicher Menge eine voluminöse, weiße Fällung ab. Das trockne Salz verpufft, auf dem Platinblech erhitzt, heftig; im Porzellantiegel vorsichtig erhitzt, schmilzt es unter Schwärzung, verpufft aber auch dann bei stärkerem Erhitzen plötzlich unter Entwicklung starker, gelber Rauchwolken. Die Analyse wurde daher nach der Methode von Volhard-Thiele²⁾ ausgeführt.

¹⁾ Auch das nach Tahara (B. 25, 1309 [1892]) vergleichshalber dargestellte Salz hatte einen schwach gelblichen Schein.

²⁾ A. 270, 19.

0.1346 g Stbst.: 0.0497 g Ag.

Ber. Ag 36.9. Gef. Ag 36.92.

Das Salz löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisiert, wenn zu langes Erhitzen vermieden wird, beim Erkalten unzersetzt und reichlich in weißen Nadeln aus.

Kupfersalz. Eine Lösung von Kupfervitriol fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes wenige, schwere, zu Boden fallende graue Flocken aus, aus deren Filtrat beim Abkühlen hell braungelbe, zollange, seidenglänzende Nadeln krystallisieren; ihre Farbe hängt von der Schichtdicke ab, daher sie bei sehr raschem Erkalten fast farblos erscheinen.

Bleisalz. Scheidet sich aus der Ammoniumsalzlösung nach dem Zusatz einer Bleiacetatlösung sehr allmählich in weißen, seidenglänzenden, büschelförmig angeordneten Nadeln ab.

Das Bariumsalz ist leicht löslich.

Phenylhydrazon des *o*-Aceto-phenylnitramins.

0.36 g fein gepulvertes Nitramin werden unter schwachem Erwärmen in 4.2 ccm Eisessig gelöst, bald auf Zimmertemperatur gebracht und mit der Hälfte einer Lösung von 0.32 g Phenylhydrazin-hydrochlorid in 4.5 ccm Wasser versetzt, welcher zuvor 3 ccm gesättigtes Natriumacetat zugefügt sind. Da ein Teil des Nitramins infolge der Verdünnung ausfällt, erwärmt man ganz kurz auf 50–60° bis zu vollständiger Lösung. Das Hydrazon erscheint plötzlich in goldgelben, prächtigen Kryställchen. Man erhitzt nochmals ein wenig und gibt den Rest der Phenylhydrazinlösung im Verlauf einiger Minuten hinzu. Nach mehrstündigem Stehen wird auf 0° abgekühlt und der (keiner Reinigung bedürftige) Niederschlag im Gewicht von 0.51 g abgesaugt. Das Filtrat enthält noch winzige Mengen der gleichen Substanz, aber kein Diazoniumsalz.

Das Phenylhydrazon krystallisiert aus erkaltendem Alkohol in messing- bis tief goldgelben, bisweilen auch hell tombakbraunen, diamantglänzenden Blättchen oder bei langsamer Abkühlung in ganz flachen Tafeln. Es schmilzt bei 132.5° (Vorbild 120°), unmittelbar vorher dunkelnd und sinternd, und löst sich sehr leicht in heißem, ziemlich leicht in kaltem Benzol, schwer in kochendem, sehr schwer in kaltem Ligroin, ziemlich leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Äther und spielend in Aceton. Von kaltem Wasser wird es kaum, sehr leicht dagegen schon von ganz verdünnter Natronlauge¹⁾, Ammoniak und Soda²⁾ — und zwar ohne

¹⁾ Diese Lösung ist (wohl infolge einer minimalen Beimengung) äußerst schwach rosa.

²⁾ Die Krystalle lösen sich erst bei schwachem Erwärmen; das (z. B. aus alkalischer Lösung mit Schwefelsäure) frisch gefällte Hydrazon löst sich auch in verdünntester Sodalösung sofort farblos auf.

Farbe — aufgenommen; Mineralsäuren scheiden es in schwefelgelben Krystallflocken wieder ab.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tief indigblauer, rauchende Salzsäure im ersten Augenblick mit blaugrüner, sogleich in tiefes Blau übergehender Farbe; das Blau wird nach wenigen Minuten schmutzig grünbraun und bald braunrot. Beim Verdünnen der braunroten Lösung mit Wasser fällt nichts aus.

Mikro-Analyse (nach Pregl) von Dr. Edlbacher (Innsbruck).

2.86 mg Sbst.: 0.539 ccm N (22°, 722 mm).

$C_{14}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 20.74. Gef. N 20.72.

p-Nitro-phenylhydrazon des *o*-Aceto-phenylnitramins.

Wenn man das Nitramin (0.15 g) in Eisessig (10 ccm) löst und dazu langsam und portionenweis die mäßig konzentrierte, wäßrige Lösung von *p*-Nitro-phenylhydrazin-Hydrochlorid gibt, scheidet sich sehr bald — eventuell erst nach Zusatz von etwas Wasser — ein schon bei ungefähr 150° schmelzendes Hydrazon aus, dem offensichtlich noch unverändertes Nitramin beige-mengt ist.

Ersteres erhält man sofort in reinem Zustand, wenn die Lösung von 0.3 g Aceto-phenylnitramin in 6 ccm Eisessig unter Umrühren in 350 ccm lauwar-mes Wasser gegossen und die klare Lösung mit 0.36 g salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin (in 10 ccm Wasser) versetzt wird. Sehr rasch erfolgt Trübung und nach einigen Minuten Abscheidung voluminöser, das ganze Gefäß er-füllender, schwefelarsengelber, krystallinischer Flocken. Nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde wird mit Leitungswasser gekühlt, abgesaugt und gründlich mit Wasser ge-waschen. (0.37 g vom konstanten Schmp. 173°). Aus dem sich bald trübenden Filtrat sondern sich im Verlauf einstündigen Stehens weitere 0.15 g vom Schmp. 171° ab; sie sind orangegelb und offenbar durch geringe Mengen jener Zersetzungsprodukte verunreinigt, die sich schon bei mehrstündigem Stehen wäßriger Lösungen von salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin abzuscheiden pflegen.

Als jene 0.37 g 4—5 Minuten mit Eisessig gekocht wurden, zersetzte sich die alsbald sehr dunkel werdende Lösung in solchem Grade, daß beim Erkalten nichts und beim Verdünnen mit viel Wasser nur ganz wenig schwarzes, harziges Pulver ausfiel. Sehr kleine Mengen lassen sich dagegen ohne Be-denken aus siedendem Eisessig umkrystallisieren.

Zum Zweck der Analyse wurde der etwas unreine Rest von 0.15 g aus Alkohol umgelöst und die beim Erkalten erscheinenden, bräunlich gelben Nadeln trotz ihres konstanten Schmelzpunkts durch Auflösen in wenig Aceton und Ausfällen mit Chloroform gereinigt.

Das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Aceto-phenylnitramins schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 173° (Vorbad 150°) und bildet bräunlich gelbe oder auch dunkel goldgelbe, dendritisch ver-zweigte, stark glänzende Nadeln mit violetter Oberflächenschimmer¹⁾.

¹⁾ Aus ganz langsam verdunstender alkoholischer Lösung.

In Eisessig und Alkohol ist es bei Siedetemperatur leicht, in der Kälte schwer, in Aceton schon bei Zimmertemperatur leicht, in Chloroform und Äther auch beim Kochen schwer löslich.

Mikro-Analyse (nach Pregl) von Dr. Weil (München).

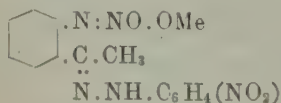
2.745 mg Sbst.: 0.549 ccm N (22°, 717 mm).

$C_{14}H_{13}N_5O_4$. Ber. N 22.22. Gef. N 21.24¹⁾.

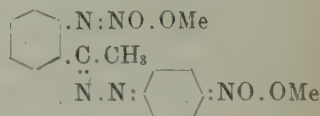
Sehr charakteristisch ist das Verhalten des (fein gepulverten) Hydrazons gegen Alkalien. 2*n*-Natronlauge löst es sofort und vollständig mit dunkel blutroter Farbe. Ammoniak (etwa 12-prozentiges) ebenfalls sehr leicht; die Farbe der Lösung ist nicht ganz so intensiv wie die der ätzalkalischen und vertieft sich bei Zusatz von (genügend) Natronlauge; sehr verdünntes Ammoniak löst wesentlich schwerer und mit hellerer Nuance. Suspendiert man ein wenig Hydrazon in Wasser und fügt etwas 2*n*-Soda hinzu, so gehen — wie man an der Orange-färbung der Flüssigkeit sieht — merkbare, aber geringe Mengen in Lösung; beim Erhitzen werden die Krystalle vollständig mit tief roter (auf Zusatz von Ätzlauge dunkel blutrot werdender) Farbe aufgenommen. Kühlt man ab, so hellt sich die Lösung wieder auf, und es erscheinen hell bräunlich kupferrote, an Helianthin erinnernde, stark bronzeglänzende, flache Nadeln eines Natriumsalzes, das sich sehr leicht in Wasser löst und aus dieser Lösung durch 2*n*-Soda-lösung (die zunächst schwach rot färbt) sehr bald in den erwähnten, charakteristisch glänzenden Flimmern ausgesalzen wird. Die hellgelbe, wäßrige Lösung des Salzes wird auf Zusatz von Natronlauge tief rot. Gibt man zur sodaalkalischen Suspension des Salzes (nicht zu wenig) Ammoniak, so entsteht eine rote, beim Hinzufügen von Ätzlauge dunkel blutrote, klare Lösung.

Daß das *p*-Nitro-phenylhydrazon — im Gegensatz zum Aceto-phenylnitramin selbst — so spärlich von Natriumcarbonat aufgenommen wird, liegt also nicht an unzureichender Acidität, sondern an der Schwerlöslichkeit des Salzes.

Die geschilderten Löslichkeits- und Farbenercheinungen beruhen vermutlich darauf, daß das Hydrazon ein Mono- und ein Dinatrium-salz bildet:



helianthinfarbig
wäßrige Lösung gelb



wäßrige Lösung
dunkelblutrot

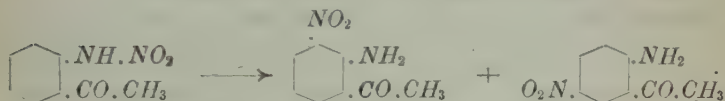
¹⁾ Die N-Bestimmung wurde mit Kupferoxyd aus Hammerschlag ausgeführt. Dr. Weil (München) teilte mir freundlichst mit, daß er mit solchem bei schwerverbrennlichen Stoffen häufig zu wenig Stickstoff gefunden habe.

und daß die Lösung des Mono-Salzes beim Erhitzen oder durch Zusatz von Ammoniak (oder in noch höherem Grad durch Ätzlauge) teilweise in diejenige des Di-Salzes übergeht.

Wenn mehr Substanz zur Verfügung gestanden hätte, wäre diese Vermutung auf ihre Richtigkeit geprüft worden.

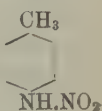
Konzentrierte Schwefelsäure löst das Hydrazon mit gelber bis brauner Farbe.

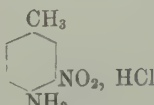
Umlagerung von o-Aceto-phenylnitramin,



Die für die Umlagerung des Phenylnitramins in *o*- und *p*-Nitranilin verwendeten Methoden sind auch beim Aceto-phenylnitramin anwendbar, aber nicht empfehlenswert. Zwar bietet die Isomerisation keine Schwierigkeiten, wenn man sich, wie beim Phenylnitramin, einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig bedient, aber Harzbildung überwuchert in diesem Fall den Umlagerungsprozeß in unerwünschtem Maß. Bei Anwendung von ätherischem Chlorwasserstoff von -15° bis -8° fällt dieser Übelstand zwar fort, aber die Umlagerungsprodukte scheiden sich aus der ätherischen, das Salzsäuregas anfangs vollständig absorbierenden Lösung nicht, wie beim Phenylnitramin¹⁾, als Chlorhydrate ab und das dampfflüchtige Aceto-*o*-nitranilin, $\text{CO}\cdot\text{CH}_3(1)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(3)\cdot\text{NH}_2(2)$ ist überdies von einer (ebenfalls flüchtigen) Substanz begleitet, deren Abtrennung nicht ohne wesentlichen Materialverlust möglich sein dürfte²⁾.

Am meisten bewährte sich für die gewünschte Umlagerung eine mäßig konzentrierte, wäßrige Schwefelsäure³⁾, obwohl auch sie die

1) Leitet man Salzsäuregas in die gekühlte Gasolinlösung von ,

so scheiden sich sofort weiße Flocken von , HCl ab. Schmelzpunkt der Base, roh: $112-113^\circ$; nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol $115-116^\circ$.

2) Auch entsteht (in sehr geringer Menge) eine über 230° schmelzende, anscheinend krystallinische Säure.

3) Diese 62-prozentige Säure eignet sich auch für die Umlagerung des Phenylnitramins, wie ein (flüchtiger) Versuch lehrte.

bei Umlagerung von Arylnitraminen häufiger beobachtete Neigung zur Bildung von Diazoniumsalzen nicht ganz zu hindern vermag.

0.5 g fein gepulvertes *o*-Aceto-phenylnitramin¹⁾ werden bei -15° bis -10° innerhalb 25 Minuten in 20 cem 62-prozentige Schwefelsäure eingetragen, die sich in einem schmalen, hohen und dickwandigen Glasbecher befindet; man rührt andauernd in einem (am Ende mit Gummischlauch umwickelten) Glasstab²⁾. (Schutzbrille wegen etwaigen Spritzens!) Die geringen, in der hell-kaffeebraunen Lösung noch suspendierten Partikeln werden während weiterer 35 Minuten nach Möglichkeit herausgefischt, an der Wand zerdrückt, die alsdann tiefdunkelrote Flüssigkeit, deren Temperatur inzwischen bis auf -3° gestiegen ist, durch eine frische Kältemischung im Verlauf einer Stunde wieder auf etwa -12° gebracht und die Zerkleinerung der letzten, kaum wägbaren Kryställchen fortgesetzt, bis die Lösung ganz klar ist. Glasstabproben zeigten, daß sie salpetrige Säure gar nicht und Salpetersäure in kaum merkbaren Mengen enthält. Nach insgesamt 2 Stunden gießt man auf 120 g einer Mischung von Eis und Wasser, saugt die sogleich ausfallenden, harzfreien, dunkelgelben Krystallflocken ab, wäscht sie erst mit Eiswasser, bis der Ablauf keine Diazoniumsalze mehr aufweist (Filtrat F, hellrot, s. S. 565), dann nach einander mit etwas verdünntem Ammoniak, wenig schwacher Natronlauge und zum Schluß wieder mit Eiswasser; die ammoniakalische und ätzalkalische Lösung kommt zu den entsprechenden Lösungen S. 566.

Die Krystalle werden der abgestuften Dampfdestillation unterworfen³⁾. Zuerst gehen hellgelbe, rechtzeitig abzufiltrierende Nadeln vom Schmp. $92.5-93^{\circ}$ (0.07 g), später eine klare, goldgelbe Flüssigkeit über. Die Destillation wird fortgesetzt, bis das sehr reichliche Kondensat farblos ist, oder — besser gesagt — bei der Aufsicht nur noch einen schwach gelblichen Schein⁴⁾ zeigt; dies erfordert lange Zeit. Zur Isolierung des gelösten Aceto-*o*-nitranilins wird das Destillat in sehr geräumigen, flachen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen und nach hinreichender Konzentrierung erschöpfend mit Äther ausgezogen. Der Verdunstungsrückstand des Extrakts besteht aus gelben Krystallen, die von etwas Öl durch Decken mit Alkohol, Absaugen und Streichen auf Ton befreit worden. Sie schmelzen nach ein- oder zweimaliger Krystallisation aus wenig kochendem Alkohol

¹⁾ fast rein; Schmp. $1.5-2^{\circ}$ zu tief.

²⁾ Mit einem (selbst breiten) Nickelspatel ließen sich die am Boden und an der Wandung befindlichen Kryställchen nicht so gut zerdrücken.

³⁾ Destillationsrückstand s. S. 563.

⁴⁾ der noch merkbar war und immer gleich blieb, nachdem schon 7—8 l überdestilliert waren. Er ging beim Schütteln mit Äther nicht in diesen über und war keinesfalls durch 2-Amino-5-nitro-acetophenon bedingt (s. S. 563), denn dies so leicht erkennbare Nitranilin war auch in den allerletzten Fraktionen des Dampfdestillats (selbst nach dem Ausäthern usw.) nicht nachweisbar.

bei 92.5—93° und sind, wie die zuvor erwähnten Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt, das noch unbekannte



Goldgelbe, glasglänzende, stark lichtbrechende, spröde Nadeln von mehreren Zentimetern Länge aus langsam erkaltendem Alkohol, bei rascher Abkühlung seidenglänzende, etwas verfilzte Nadeln. Mit Dampf ziemlich leicht flüchtig¹⁾. Alkohol löst kochend sehr leicht, kalt ziemlich schwer; Wasser kochend mäßig leicht, kalt sehr schwer (bei raschem Erkalten stark verfilzte, seidenglänzende Nadeln); Äther und besonders Essigester schon kalt leicht.

Konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure nimmt die Base leicht mit gelber Farbe auf und setzt sie beim Verdünnen mit Wasser zum großen Teil in hellgelben Flocken wieder ab (Hydrolyse). Die gelbe, angesäuerte Lösung entfärbt sich auf Zusatz von einprozentigem Natriumnitrit unter Bildung eines Diazoniumsalzes, das mit α -Naphtholat violettrot kuppelt.

Die wäßrige Lösung färbt Seide in neutralem Bad hellgelb — ähnlich wie *o*-Nitranilin; wie bei diesem wird die Farbe durch kochendes, essigsäurehaltiges Wasser abgezogen.

Mikroanalyse (nach Pregl) von Dr. Edlbacher (Innsbruck).

3.56 mg Sbst.: 6.96 mg CO₂, 1.4 mg H₂O. — 5.155 mg Sbst.: 10.08 mg CO₂, 2.02 mg H₂O. — 5.63 mg Sbst.: 0.764 ccm N (16°, 723 mm).

C₈H₈N₂O₃. Ber. C 53.33, H 4.44, N 15.55.
Gef. » 53.32, 53.33, » 4.40, 4.28, » 15.25.

Kocht man Nitro-amino-acetophenon mit Zinkstaub und Schwefelsäure und fügt zum Filtrat ein wenig Eisenchlorid, so färbt es sich — je nach der Konzentration — sehr bald dunkel orangerot oder blutrot, ähnlich wie *o*-Phenylendiamin. Bei hinreichender Konzentration scheidet sich das Oxydationsprodukt nach einigem Stehen in dunkel rotbraunen Flocken ab. Beim Erhitzen der Lösung tritt — ganz wie nach entsprechender Behandlung von *o*-Nitranilin — ganz schwacher, aber deutlicher Chinongeruch auf.



Der Dampfdestillations-Rückstand (S. 562) wird kochend von etwas schwarzem Harz filtriert und eingeeengt, bis sich eine amorphe Haut

¹⁾ Die letzten Anteile gehen sehr langsam über.

und sehr wenige Kryställchen abscheiden. Behandlung mit (wohl zu viel) Tierkohle hatte zur Folge, daß die minimalen Mengen des in der rückständigen Lösung zweifellos vorhandenen Aceto-*p*-nitranilins durch Absorption verloren gingen. Um es zu isolieren, war ein zweiter¹⁾ Versuch notwendig. Das Aceto-*p*-nitranilin ließ sich in diesem Fall aus dem oben (S. 562) als F bezeichneten, wäßrigen Filtrat isolieren. Letzteres wurde sehr häufig mit Äther ausgezogen (die wäßrige Schicht kuppelt mit α -Naphtholat violettrot und enthält offenbar die Diazoniumsalze der beiden Nitro-amino-acetophenone und wohl auch das des *o*-Amino-acetophenons), das Extrakt nach einander mit Eiswasser (zur Entfernung der Diazokörper), Ammoniak und verdünnter Natronlauge (zur Beseitigung von schwächeren bezw. stärkeren Säuren) durchgeschüttelt, vom Lösungsmittel befreit und die isomeren Nitro-amino-acetophenone wiederum mit Wasserdampf getrennt. Das in der Überschrift Bezeichnete findet sich in dem orangefarbenen Kolbenrückstand, der, stark eingeeengt und kochend von etwas Harz filtriert, schließlich bei genügender Konzentration nach einigem Stehen braunrote Krystalle absondert; das Filtrat ergab noch winzige Mengen, als es nach teilweiser Verdunstung mit wenig Tierkohle aufgeköcht und einige Zeit sich selbst überlassen wurde. Nachdem die siedende, wäßrige Lösung der braunroten Krystalle mit etwas Tierkohle (Merck) kurz aufgeköcht war, schieden sich aus dem erkalteten Filtrat seidenglänzende, strohgelbe Nadeln (wenige Milligramme) von 5-Nitro-2-amino-1-acetophenon ab, deren Schmelzpunkt sich auch bei nochmaliger Krystallisation aus heißem Wasser nicht änderte.

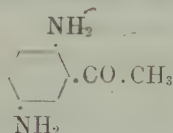
Da zu viel Substanz für Reaktionen verbraucht war, mußte von einer Analyse Abstand genommen werden. Die Struktur scheint mir gleichwohl kaum zweifelhaft.

Das Aceto-*p*-nitranilin beginnt bei etwa 146° zu sintern und verflüssigt sich bei 150—151° mit roter Farbe. In siedendem Wasser

¹⁾ 3 g Aceto-phenylnitramin (Schmp. 1.5—2° zu tief) in 2 Stunden in 20 ccm Schwefelsäure von 62 % eingerührt; Temperatur —5—0°. Zum Schluß wurde zur Erzielung einer klaren Lösung noch 10 ccm Schwefelsäure zugefügt. Das Umlagerungsprodukt fiel diesmal nicht in gelben Krystallflocken, sondern als brauner, harziger, nur teilweis krystallinischer Niederschlag aus, aus dem (nach der im Text angegebenen Reinigung) unschwer das dampfflüchtige Aceto-*o*-nitranilin vom Schmp. 92.5—93° (s. S. 563) isoliert werden konnte, während das auch in diesem Fall nur in minimalen Mengen entstandene, im Dampfdestillationsrückstand verbleibende Aceto-*p*-nitranilin (1.5.2) abermals bei der nicht zu umgehenden Reinigung mit Tierkohle verschluckt wurde. Daß in diesem Versuch mehr Harz erzeugt wurde, mag daran liegen, daß die Lösung wegen Verwendung von weniger Schwefelsäure zu konzentriert war.

ist es ziemlich schwer, in kaltem äußerst schwer löslich; die gesättigte Lösung ist goldgelb. Äther löst ziemlich leicht, Alkohol kochend sehr leicht, kalt erheblich schwerer. Mit Wasserdampf ist es gar nicht flüchtig. Konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure nehmen es unschwer auf und setzen es beim Verdünnen mit Wasser größtenteils in hellgelben Krystallflocken wieder ab (Hydrolyse). Fügt man zu dieser Suspension etwas 1-proz. Natriumnitrit, so gehen die Flocken beim Schütteln rasch in Lösung und die nun ganz farblose Flüssigkeit, die ohne Zweifel das Diazoniumsalz des Aceto-*p*-nitranilins enthält, kuppelt mit α Naphtholat auch bei äußerster Verdünnung rein und intensiv blau¹⁾ (Flockenabscheidung).

Kocht man die Base mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure bis zur Entfärbung und versetzt das erkaltete, offenbar:



enthaltende Filtrat mit wenig sehr verdünntem Eisenchlorid, so entsteht auch bei großer Verdünnung eine tiefblaue Farbe, die bei schwachem Erwärmen in Grün umschlägt; zugleich tritt ziemlich intensiver Chinongeruch auf, der übrigens schon in der Kälte etwas bemerkbar ist. Die (auch auf Zusatz von Bichromatlösung oder Bromwasser eintretende) Bläuung ist so stark, daß sie den Nachweis des hier vorliegenden, leicht oxydablen *p*-Diamins mittels der sonst üblichen Reagenzien (Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff usw.) vereitelt.

Das hellrote Filtrat F²⁾ (S. 562) wird (viermal mit je 30 ccm) Äther extrahiert, bis dieser fast farblos ist (wäßrige Schicht W), das orangerote Extrakt erst einige Male mit Ammoniak³⁾, dann zweimal mit je 5 ccm 2*n*-Natronlauge⁴⁾ ausgezogen und vom Äther befreit. Aus dem Ätherrückstand (0.09 g) lassen sich noch geringe Mengen Nitro-amino-acetophenon (3), (2), (1) durch Dampfdestillation gewinnen⁵⁾.

¹⁾ Ein violetter Stich weist auf die Anwesenheit des dampfflüchtigen Isomeren (Schmp. 92.5—93°) s. S. 563.

²⁾ Das Folgende bezieht sich wieder auf den Hauptversuch S. 562.

³⁾ Extrakt, dunkelrot, schließlich fast farblos, wird mit dem Ammoniak-Waschwasser S. 562 vereinigt.

⁴⁾ Erst rötlich braun, später fast farblos — wird mit der Waschlauge S. 562 vereinigt.

⁵⁾ Das Folgende wurde, um mehr zu erhalten, mit dem vom »zweiten« Versuch (S. 564) herrührenden W ausgeführt.

Sämtliche, durch Ausschütteln ätherischer Lösungen erhaltenen Ammoniak-extrakte einerseits und Natronextrakte andererseits werden vereinigt. Erstere ergeben, nachdem sie nochmals durch Extraktion mit Äther gereinigt sind, neben Spuren eines in Ammoniak und Ätzelauge unlöslichen, dunkelbraunen Pulvers, sehr wenig einer in Ammoniak mit braunroter Farbe löslichen und beim Ansäuern in amorphen Flocken wieder ausfallenden Säure, der minimale Mengen von *o*-Aceto-phenylnitramin, an Reaktionen erkennbar, beigemengt sind.

Auch aus den Natronextrakten konnten nur einige Milligramm einer ebenfalls amorphen, braunen Säure erhalten werden.

Die mit α -Naphtholat schwach violett kuppelnde, wäßrige Schicht W (s. oben) wird unter äußerer und innerer Kühlung mit sehr konzentrierter Natronlauge alkalisiert, vom ausgeschiedenen Natriumsulfat abgeseugt, dies mit Äther gewaschen, das Filtrat mit dem Waschäther vereinigt und die wäßrige Lösung noch dreimal mit 60–70 ccm Äther ausgeschüttelt (wäßrige Schicht W₁). Das getrocknete Extrakt hinterläßt ein rotbraunes Öl (0.21 g), das nach *o*-Amino-acetophenon und anscheinend auch nach Acetophenon riecht. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, durch ein kleines Naßfilter von wenig Unlöslichem befreit, zur Entfernung von nichtbasischen Stoffen mit etwas Äther durchgeschüttelt, alkalisiert und im Dampfstrom destilliert. Dabei gehen farblose, leicht bewegliche, in Mineralsäuren restlos lösliche und durch Alkalien wieder fällbare Öltröpfchen über, die sich durch sämtliche Reaktionen als *o*-Amino-acetophenon kennzeichnen. Es wurde sowohl in Form der Acetylverbindung (Schmp. 75.5–76°) als auch als *o*-Oxy-acetophenon identifiziert. Letzteres zeigte den bekannten Geruch und das charakteristische Verhalten gegen Eisenchlorid; zum Überfluß wurde es in Form des S. 557 erwähnten Natriumsalzes isoliert.

Ob *o*-Amino-acetophenon durch Hydrolyse von *o*-Aceto-phenylnitramin zugleich mit Salpetersäure gebildet wird (welche in diesem Fall, da sie nur eben nachweisbar ist, für Nitrierungs- oder Oxydationszwecke¹⁾ verbraucht werden mußte) oder ob es erst durch Einwirkung der Natronlauge auf die Diazoniumlösung entsteht, bleibe dahingestellt.

Ich überzeugte mich übrigens, daß auch bei Einwirkung 62-prozentiger Schwefelsäure auf Phenylnitramin unter den oben angegebenen Bedingungen neben *o*- und *p*-Nitranilin (sehr wenig) Anilin erzeugt wird.

Die wäßrige Schicht W₁ (s. o.) wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und dies wiederholt, bis keine organischen Stoffe mehr aufgenommen wurden. Die Natur der letzteren zu ermitteln, gelang nicht.

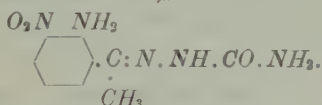
Resultat. Aus *o*-Aceto-phenylnitramin und 62-proz. Schwefelsäure wurden erhalten:

¹⁾ Diese Nebenreaktion wäre sehr gering, aber auch die Menge des *o*-Amino-acetophenons ist sehr gering (s. S. 562).

1. $C_6H_3(CO \cdot CH_3)(NH_2)(NO_2)$ [1.2 3].
2. $C_6H_3(CO \cdot CH_3)(NH_2)(NO_2)$ [1.2.5].
3. Diazoniumsalze (wahrscheinlich die von 1. und 2. und das von $o\text{-}C_6H_4(CO \cdot CH_3)(NH_2)$ ¹⁾).
4. $o\text{-Amino-acetophenon}$ (und $Acetophenon$??).
5. Wenig amorphe Säuren. Wenig unangegriffenes $Aceto\text{-phenyl-nitramin}$.

Quantitative Angaben sind wegen zu kleinen Versuchsmaßstabes nicht zu machen. Beim zweiten Versuch (S. 564) wurden aus 3 g $Aceto\text{-phenyl-nitramin}$ 0.6—0.7 g von 1. und wenige Milligramm von 2. erhalten²⁾).

Semicarbazon des 3-Nitro-2-amino-1-acetophenons,



Unter den Bedingungen, unter welchen sich das Phenylhydrazon und das $p\text{-Nitro-phenylhydrazon}$ des $o\text{-Aceto-phenyl-nitramins}$ unschwer darstellen lassen (s. o.), sind die entsprechenden Abkömmlinge des $Nitro\text{-amino-acetophenons}$ nicht isolierbar; natürlich soll nicht bestritten werden, daß auch sie unter geeigneteren Umständen zu erhalten sind.

Das entsprechende Semicarbazon entsteht zwar ziemlich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch entzieht sich ein erheblicher Teil des $Nitro\text{-amino-acetophenons}$ der Reaktion, wenn man nur die berechnete Menge Semicarbazid anwendet.

0.2 g des letzteren werden in 8 cem Eisessig gelöst und eine ganz konzentrierte, mit 8—10 Tropfen gesättigtem Natriumacetat versetzte, wäßrige Lösung von salzsaurem Semicarbazid hinzugefügt. Die ursprünglich goldgelbe Lösung färbt sich sogleich tiefer und scheidet innerhalb 24 Stunden (vielleicht schon früher) kompakte, goldgelbe³⁾ Prismen vom Schmp. 220° ab, welche abgesaugt und mit etwa 30-proz. Essigsäure gewaschen werden. Aus dem Filtrat krystallisieren beim Anspritzen mit Wasser weitere Mengen, die indes viel niedriger und unscharf schmelzen und unverändertes Ausgangs-

¹⁾ Dies Diazoniumsalz aus $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{l} NH \cdot NO_2 \\ CO \cdot CH_3 \end{array}$, die anderen aus 1. und 2. + HNO_2 entstanden; letztere nicht nachweisbar, weil zum Diazotieren verbraucht (s. S. 562).

²⁾ In Wirklichkeit mehr, aber es wurde viel durch Tierkohle adsorbiert.

³⁾ Bei einem Vorversuch, bei dem das Verhältnis von Eisessig zu Wasser wohl anders war, krystallisierte die gleich zu erwähnende rote Form aus.

material enthalten. Bei nochmaliger Behandlung ihrer eisessigsäuren Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat steigt auch ihr Schmelzpunkt auf 220°. Nach der gleichen Methode läßt sich die neuerdings erhaltene und die frühere Mutterlauge, nachdem die darin verbliebene Substanz mit Wasser ausgefällt ist, nachträglich in reines Semicarbazon verwandeln. Bei der Wiederholung wird es sich empfehlen, von vornherein einen beträchtlichen Überschuß von Semicarbazid zu verwenden.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Eisessig in den schon erwähnten Formen oder bei rascherem Erkalten in hell goldgelben, seidenglänzenden Nadeln, die bei 223° — bereits etwas früher sinternd — mit roter Farbe schmelzen (Vorbad 205°). Wenn man sie von Zimmertemperatur an erhitzt, bemerkt man, daß sie sich bereits bei etwa 100° zu röten beginnen und bei 115—120° eine bei weiterem Erhitzen bleibende, scharlachrote Farbe annehmen. Die Erscheinung beruht darauf, daß das Semicarbazon in einer gelben und einer roten Form existiert, die sich wechselseitig in einander überführen lassen. Aus erkaltendem Eisessig, der kochend leicht, bei gewöhnlicher Temperatur schwer löst, erscheint es in goldgelben, glänzenden Prismen, aus Alkohol, der bei Siedetemperatur ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer löst und bisweilen übersättigte Lösungen bildet, bei langsamer Abkühlung in dunkel orangeroten, glänzenden Nadelchen, bei raschem Erkalten als scharlachrotes, schweres, zu Boden sinkendes Krystallpulver. Aus kochendem Wasser, das nur spärliche Mengen aufnimmt, krystallisiert es beim Abkühlen reichlich (das Filtrat ist nur hellgelb) in seidenglänzenden, orangeroten Nadeln oder Wärrchen, denen öfters auch gelbe Nadeln beigemischt waren.

Die gelben Krystalle gehen nicht nur durch Erhitzen, sondern auch in Berührung mit Wasser oder verdünntem Alkohol in die roten über — z. B., wenn man sie in feinpulverigem Zustand auf einem Uhrglas an der Luft ausbreitet. Die Geschwindigkeit der Umwandlung hängt von äußeren Umständen ab und ist bisweilen so groß, daß die aus Eisessig erhaltenen gelben Prismen beim Auswaschen mit Wasser erst an einigen Punkten und innerhalb weniger Minuten durchweg orangerot werden.

Natronlauge, Soda und Ammoniak bewirken die Rötung sofort.

Die gelben Krystalle verwandeln sich augenblicklich in die roten, wenn man sie mit Ammoniakdämpfen behaucht — die roten äußerst rasch in die gelben, wenn man sie mit Eisessig oder wasserfreier Ameisensäure betupft.

Verdünnte Schwefelsäure verändert die Farbe der roten Krystalle nicht; beim Erwärmen lösen sie sich unter Rückbildung von Aceto-o-nitranilin (Hydrolyse), das übrigens nicht isoliert wurde.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Semicarbazon farblos auf; beim Verdünnen mit Wasser fallen gelbe Krystallflocken oder hellrote Nadeln aus. Tritt das Wasser nur langsam hinzu, indem die schwefelsaure Lösung auf einem Uhrglas der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wird, so besteht die Abscheidung aus feinen, seideglänzenden, goldgelben Nadeln. Ob hier das unveränderte Semicarbazon vorliegt, war wegen Substanzmangel nicht zu entscheiden.

Zum Zweck der Analyse wurde das aus Eisessig erhaltene Präparat fein gepulvert auf einem Uhrglas mit Wasser, dem zu besserer Benetzung einige Tropfen Alkohol zugesetzt waren, verrieben, die alsbald rot werdenden Nadeln so lange an der Luft belassen, bis sich ihre Farbe nicht mehr vertiefte und über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Mikro-Analyse (nach Pregl) von Dr. H. Weil in München.

6.274 mg Sbst.: 10.49 mg CO_2 , 2.485 mg H_2O . — 3.75 mg Sbst.: 0.918 ccm N (19.5°, 717 mm). — 3.3 mg Sbst.: 0.8325 ccm N (24°, 703 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$. Ber. C 45.57, H 4.64, N 29.54.

Gef. » 45.58, » 4.40, » 26.32, 26.82 ¹⁾.

Chlorimid des Aceto-phenylnitramins, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NCl} \cdot \text{NO}_2$.

0.08 g ganz reines Aceto-phenylnitramin werden in 10 ccm Eisessig gelöst, in 240 ccm lauwarmes Wasser gegossen, sogleich auf 0° abgekühlt und so lange tropfenweis mit frischer, stark verdünnter Chlorkalklösung versetzt, bis eben deutlicher Geruch nach Chlor auftritt. Die Lösung färbt sich schon nach Zusatz der ersten 8—9 Tropfen tief goldgelb, bleibt aber klar, um bei weiterem Zusatz plötzlich hell citronengelbe, voluminöse Krystallflocken abzuscheiden. Man saugt die dauernd auf 0° gehaltene Lösung sofort ab (hellgelbes Filtrat F), wäscht mit Eiswasser, dann mit normaler Soda, bis der Ablauf auf Lackmus alkalisch reagiert, zum Schluß wieder mit Eiswasser und streicht auf Ton. Hellgoldgelbe, ganz harzfreie, in Wasser sehr wenig lösliche Krystalle, deren Reaktionen unmittelbar nach dem Absaugen (mit äußerst geringen Substanzmengen) festgestellt wurden:

1. Sie riechen nicht nach Chlorkalk ²⁾, weder beim Erwärmen für sich, noch mit Wasser.

2. Einige Körnchen mit neutraler Jodkalium-Stärkelösung verrieben, färben diese schon nach wenigen Sekunden tief blau ³⁾.

¹⁾ Vergl. die Fußnote S. 560.

²⁾ Bei Verwendung etwas unreinen Nitramins und von etwas mehr Chlorkalk fiel das Chlorimid ölig aus und mußte mit Äther extrahiert werden. Der mit Eiswasser, Soda usw. gereinigte Rückstand roch deutlich Chlorkalk-ähnlich.

³⁾ Ich wiederholte die Reaktion in Zeitabständen von etwa je 4 Monaten. Sie wurde immer schwächer. Nach 2 Jahren schien die Umlagerung in Chloraceto-nitranilin zum größten Teil vollendet zu sein: eine kleine Probe bläute

3. Wenn man ein wenig der pulverisierten Krystalle auf den Boden eines ganz kleinen Reagensgläschens bringt und ein angefeuchtetes Jodkalium-Stärkepapier vorsichtig über die Oberfläche hängt, so wird dieses nicht blau, dagegen tritt nach kurzer Zeit schwache, beim Erwärmen intensive Bläuung ein, wenn die am Boden befindliche Substanz mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure befeuchtet wird.

4. Kocht man eine wäßrige Suspension der Krystalle 1—1½ Min., so entsteht eine klare Lösung, die nach dem Erkalten Jodkalium-Stärke nicht mehr bläut. Aus der abgekühlten Lösung krystallisieren goldgelbe Nadeln, die beim Erhitzen mit Wasser ein hell goldgelbes, wieder mit gelben Nadelchen durchsetztes Destillat (5—6 Tropfen) liefern. Durch das kochende Wasser ist das Chlorimid in die unten zu besprechenden Chlor-aceto-nitraniline umgelagert worden.

5. Die alkoholische Lösung der Krystalle färbt sich auf Zusatz einer sehr konzentrierten, wäßrigen Lösung von salzsaurem *p*-Phenylendiamin nach 10—20 Sekunden grün, dann olivgrün und in einigen Minuten rötlichbraun. Alkoholische Dimethylanilin-Lösung färbt nicht.

F (s. S. 569) wird sofort nach dem Filtrieren des Chlorimids, also fast noch bei 0° ausgeäthert, das Extrakt erst mit Eiswasser, dann bis zur alkalischen Reaktion mit normaler Soda von 0°, dann wieder mit Eiswasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther möglichst rasch im Schwimmexsiccator unter dauerndem Evakuieren in flacher Schale verdunstet, was etwa 20 Minuten beansprucht. Der bräunlich gelbe Rückstand — zum Teil unmittelbar, zum Teil beim Reiben mit dem Glasstab und teilweise auch dann erst nach Stunden krystallinisch erstarrend — ist ein wenig harzig, riecht nicht oder kaum nach Chlorkalk und bläut Jodkalium-Stärke stark, auch noch nach 6 Stdn., dagegen nicht mehr am andern Morgen, d. h. nach etwa 24 Stunden. Die Umlagerung vollzieht sich also bei dem

Jodkalium-Stärke-Lösung zwar deutlich, aber nicht mehr stark und erst nach 1—2 Minuten. Ich goß von den am Boden liegenden und trotz Verreibens größtenteils ungelöst bleibenden Kryställchen ab, wusch anhaftende Jodkalium-Lösung durch Dekantieren sehr gründlich aus und prüfte den Bodensatz von neuem. Er war tiefer gelb als das frische Chlorimid und färbte Jodkalium-Stärkelösung auch nach 24-stündigem Stehen nicht. Der Bodensatz war also frei von Chlorimid und dürfte zur Hauptsache aus Chlor-aceto-*o*-nitranilin bestanden haben (s. S. 572). Genauere Untersuchung war mir nicht mehr möglich.

unreineren, aus Filtrat F erhaltenen Präparat anscheinend außerordentlich viel schneller als beim reinen¹⁾.

Umlagerung des Aceto-phenylnitramin-chlorimids in Chlor-aceto-nitraniline,
 $C_6H_4(CO.CH_3).NCl.NO_2 \rightarrow C_6H_4Cl(CO.CH_3)(NH_2).NO_2.$

Bei mehrfach wiederholter Darstellung des Chlorimids gelang es nicht mehr, das Präparat mit den oben (S. 569) angegebenen Eigenschaften zu erhalten; die Krystallflocken waren stärker gelb und bläuten Jodkalium-Stärke-Lösung viel schwächer als das ältere Präparat bei den verschiedenen Versuchen in wechselndem Grad, in einem Fall garnicht. Bei kurzem Kochen mit Wasser gingen die unscharf (bei 90—105° oder noch höher) schmelzenden²⁾ Krystalle in Lösung und schieden sich beim Erkalten in gelben Nadeln aus, die als Chlor-aceto-*o*-nitranilin (s. unten) erkannt wurden. Aus dem Filtrat der unscharf schmelzenden Krystallflocken krystallisierten — oft schon vor Beendigung der Filtration — weitere Mengen dieser Base in fast reinem Zustand (Schmp. 136—138°) aus.

Unbeabsichtigt war, daß sich die Umlagerung des Chlorimids bei diesen (1914 ausgeführten) Versuchen³⁾ offenbar schon während der Darstellung in mehr oder minder großem Betrag vollzogen.

Zur vollständigen Durchführung des Umlagerungsprozesses verfährt man folgendermaßen:

Die nach obiger Vorschrift (S. 569) bei 0°, später meist bei 6° dargestellten Krystallflocken⁴⁾ (0.14 g aus 0.2 g Chlorimid) werden

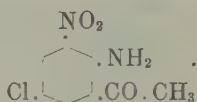
¹⁾ Ich stellte vergleichshalber März 1913 etwas Phenylnitramin-chlorimid (B. 27, 376 [1894]) dar, das sich seiner Unbeständigkeit wegen der Reinigung entzieht. Es wurde als dunkelbraunes, zum Teil mit Kryställchen durchsetztes (in wenigen Tagen fast völlig zu gelben, glänzenden Nadeln erstarrendes) Öl erhalten. Es roch diesmal nicht Chlorkalk-ähnlich, löste sich größtenteils mit gelber Farbe in heißem Wasser und krystallisierte beim Erkalten in gelben Nadeln wieder aus. Das Chlorimid hatte sich im vorliegenden Fall offenbar schon während der Aufarbeitung in Chlor-nitranilin (l. c. S. 377) umgelagert.

²⁾ Wechselnd je nach der Temperatur der Chlorierung, die einmal bei 17°, dreimal bei 6°, also höher lag als bei dem Versuch S. 569.

³⁾ Der S. 569 beschriebene Versuch wurde (wiederholt) im März 1913 ausgeführt. Aus dem im Text angeführten Grund konnte keine Analyse des Chlorimids ausgeführt werden.

⁴⁾ Die sich während oder bald nach der Filtration noch ausscheidenden Anteile (ca. 0.02 g) vom ungefähren Schmp. 137°, fast reines Chloraceto-*o*-nitranilin (s. o.), werden mit obigen Krystallflocken vereinigt. Das Filtrat enthält so wenig Substanz, daß es vernachlässigt wurde.

nach der Behandlung mit Soda (s. S. 569) so lange mit Wasser gekocht, bis eine Probe der bald klaren Lösung nach dem Erkalten Jodkalium-Stärkepapier nicht mehr bläut und dann mit strömendem Dampf behandelt, bis einige Tropfen des Destillats nach dem Diazotieren α -Naphtholat nicht mehr röten, was sehr lange Zeit in Anspruch nimmt (Destillationsrückstand = R). Zuerst gehen verhältnismäßig wenig feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 138° über, die man durch rechtzeitige Filtration entfernt, dann eine klare, gelbe, zum Schluß farblose Flüssigkeit. Man extrahiert letztere mit Äther, destilliert diesen ohne zu trocknen ab, bringt den Rückstand durch Umlösen aus heißem Alkohol ebenfalls auf den ungefähren Schmp. 137 — 138° und löst die vereinigten Krystalle aus kochendem Alkohol um. Das so erhaltene Präparat ist reines Chlor-aceto-*o*-nitranilin¹⁾,



Es bildet (aus rasch erkaltendem Alkohol) hell orangegelbe, seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 142 — 143° . Kochender Alkohol löst ziemlich leicht, kalter sehr schwer, Wasser in der Kälte äußerst schwer, siedend erheblich leichter, Äther, Benzol und besonders Aceton und Chloroform schon in der Kälte leicht. Alle diese Lösungen sind gelb. Die Dampflichkeit ergibt sich aus der Darstellungsweise.

Rauchende Salzsäure nimmt es, wenn auch schwer, mit goldgelber Farbe auf und setzt es beim Verdünnen mit Wasser in hellgelben Krystallflocken wieder ab (Hydrolyse).

Verreibt man fein gepulvertes Chlor-aceto-*o*-nitranilin mit angesäuertem Wasser und fügt etwas verdünnte Nitritlösung hinzu, so erhält man nach kurzem und schwachem Erwärmen eine farblose, klare Diazoniumlösung, die mit α -Naphtholat sehr intensiv blautichig rot (Fuchsin-ähnlich) kuppelt.

Reduziert man einige Kryställchen der Base mit Zinkstaub und kochender, verdünnter Salzsäure bis zur Entfärbung, so erhält man ein farbloses Filtrat, das, wenn nötig, durch Abkochen konzentriert, nach dem Erkalten auf Zusatz von Eisenchlorid rot wird und sehr dunkle, rotbraune Flocken abscheidet — ähnlich wie das oben (S. 563) beschriebene Reduktionsprodukt des Aceto-*o*-nitranilins²⁾.

¹⁾ Vergl. S. 541, Fußnote 2.

²⁾ In α -Naphtholat gegossen, rötet sich das Zinkfiltrat. Ähnlich verhält sich *o*-Nitranilin, wenn man es in obiger Weise reduziert und dann diazotiert.

Mikro-Analyse (nach Pregl) des Chlor-aceto-*o*-nitranilins
(von Dr. H. Weil, München).

7.152 mg Sbst.: 4.735 mg AgCl.

Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.38.

Der Rückstand der Dampfdestillation R (s. S. 572) — auf dem Wasserbad eingengt und siedend von einer minimalen pulverigen Ausscheidung filtriert — scheidet beim Erkalten sehr geringe, zur Analyse nicht ausreichende Mengen fast harzfreier Krystalle aus. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und einmal aus kochendem Wasser umkrystallisiert, bilden sie schwach gelbliche, feine, seideglänzende Nadelchen, die sich in siedendem Wasser mäßig leicht, in kaltem äußerst schwer mit gelber Farbe lösen und in ihren Eigenschaften an *p*-Nitranilin erinnern. Aller Wahrscheinlichkeit nach stellen sie:



dar.

Diazotiert man sie nach obiger Vorschrift (s. S. 572), so entsteht eine farblose Diazoniumlösung, die mit α -Naphtholat ein höchst intensives Indigblau erzeugt. Eine kleine Probe der Krystalle gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und kochender verdünnter Schwefelsäure eine farblose Lösung, die sich (nach dem Erkalten) auf Zusatz von wenig stark verdünntem Eisenchlorid blau färbt; beim Kochen schlägt die Nuance unter Entwicklung sehr deutlichen Chinongeruchs in Grün und dann schmutziges Braunrot um. Wie man sieht, erinnert das dampfunflüchtige Umlagerungsprodukt des Aceto-phenylnitramin-chlorimids in auffallendster Weise an das oben (S. 564) beschriebene, ebenfalls dampfunflüchtige Umlagerungsprodukt des Aceto-phenylnitramins.

Ueber die Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure (23 %) auf Anthranil.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranil entsteht in vorwiegender Menge *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin,



¹⁾ Bamberger und Lublin, B. 42, 1684 [1909]; Bamberger und Fodor, ibid. 43, 3325, 3326 [1910].

wasser des Nitrosamins in seideglänzenden, farblosen Nadeln aus, aber in so winziger Menge, daß sie früher nicht einmal bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert werden konnte. Inzwischen habe ich genügend gesammelt, um feststellen zu können, daß sie in reinem Zustande bei 69—70° schmilzt und identisch mit jener Säure »M« ist, die bei der Digestion des rohen *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamins mit verdünnter Schwefelsäure neben *o*-Nitroso-benzaldehyd und Diazoniumsalzen aufgefunden wird¹⁾. Die Vermutung, daß die gleiche Säure auch aus dem ersten Filtrat²⁾ des *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamins zu erhalten sei, erwies sich bei neuerdings vorgenommener Untersuchung als zutreffend. Man erhält die Säure aus dem Ätherextrakt »A«³⁾, wenn man es zur Entfernung etwa noch vorhandener Diazoniumsalze mit etwas Eiswasser wäscht, einige Male mit verdünntem Ammoniak durchschüttelt und den ammoniakalischen Auszug an der Luft verdunsten läßt. Der braune Rückstand wird mit ammoniakhaltigem Wasser verrieben und die von ziemlich viel braunem Pulver abfiltrierte Lösung mit Salzsäure gefällt (Filtrat = J). Der teilweise krystallinische, mit Wasser ausgewaschene, braune Niederschlag ist leicht zu reinigen, indem man ihn (portionenweis) in wenig kochendem Wasser löst, von viel braunschwarzem Harz durch ein Naßfilter trennt und das schwach gelbliche Filtrat jedesmal erkalten läßt. Es setzt alsdann seideglänzende, feine, konstant bei 69—70° schmelzende Nadeln ab, die an der Hand eines Vergleichspräparats mit obiger Säure »M« identifiziert wurden. Unter Berücksichtigung des aus dem Filtrat J durch Ätherextraktion gewinnbaren Anteils werden aus »A« annähernd 0.08 g in fast reinem Zustande erhalten. Die Gesamtausbeute an rohem M aus 3 g Anthranil beträgt nahezu 0.3 g⁴⁾, wovon 0.09 g bei 66—69° (aus S⁵⁾), 0.15 g bei 65—67° bezw.

¹⁾ Bamberger und Fodor, l. c. 3326, 3327, 3329, 3330.

²⁾ Bamberger und Lublin, B. 42, 1690, 1697 [1909].

³⁾ l. c. 1699. Aus diesem »A« wurde einmal ganz wenig einer in glänzenden, hellgelben, bei 130—131° (konstant?) schmelzenden Nadeln krystallisierenden Säure erhalten. A wurde mit Soda extrahiert, angesäuert und die harzig ausfallenden Säuren mit Dampf gebrochen destilliert. Die bei 130° schmelzende Säure fand sich in der zweiten Fraktion. Sie ist sehr leicht in heißem Wasser löslich.

⁴⁾ In anderen Fällen nur 0.2—0.25 g. Leider habe ich zur Zeit der 1909 mit Lublin veröffentlichten Versuche (B. 42, 1676 [1909]) noch nichts von diesem Umwandlungsprodukt des Anthranils gewußt, sonst hätte ich mehr sammeln und es genauer untersuchen können.

⁵⁾ Bamberger und Fodor, B. 43, 3329 [1910].

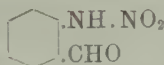
52—60° (aus I.¹), 0.08 g bei 69° (aus »A«) schmelzen. Bei der Reinigung geht verhältnismäßig viel verloren.

Da die Verarbeitung der aus Anthranil, Natriumnitrit und 23-prozentiger Salzsäure entstehenden Reaktionsprodukte eine ziemlich heikle Operation ist, vervollständige ich die früher²⁾ empfohlenen Maßregeln durch folgende Hinweise:

Es ist ratsam, während des Turbinierens³⁾ einen Luftstrom über die Oberfläche der Flüssigkeit zu saugen, um die salpetrige Säure, die sowohl auf *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin⁴⁾ als auf »M« (s. unten) zerstörend wirkt, dem Reaktionsbereich möglichst rasch zu entziehen⁵⁾.

Damit das rohe Nitrosamin sehr schnell mit Natronlauge verrieben werden kann, bringe man es sofort mit einem Hornspatel in eine Reibschale, in der sich die gekühlte Lauge befindet und spritze die letzten, am Filter haftenden Anteile mit wenig Eiswasser ab. Ein Teil der Lauge ist zum Auflösen etwa am Trichter sitzender Reste zurückzubehalten. Bei Nichtbeachtung dieser unscheinbaren Dinge kommt es vor, daß sich ein Teil des Nitrosamins zersetzt und alsdann nicht mehr vollständig von der Lauge aufgenommen wird.

»M« ist als das noch unbekannte *o*-Aldehydo-phenylnitramin,



erkannt worden⁶⁾. Vor der Beschreibung seiner Eigenschaften ist noch zu erörtern, ob es neben oder aus *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin entsteht. Da eine durch Wasserstoff-Ionen oder salpetrige Säure bewirkte Umlagerung im Sinne der Zeichen:



¹⁾ l. c. S. 3330. Das ätherische Extrakt von »L« habe ich diesmal mit Ammoniak durchgeschüttelt und aus dem mit Salzsäure angesäuerten Auszug M durch Abfiltrieren und den Rest durch Ausäthern gewonnen.

²⁾ B. 42, 1690 usw. [1909]. Das Auswaschen mit Salzsäure (S. 1690) ist für die Gewinnung von M unnötig. Ferner B. 43, 3325—3327 [1910].

³⁾ B. 42, 1690 [1909].

⁴⁾ ibid. 1695.

⁵⁾ Vergl. S. 549 der heutigen Mitteilung.

⁶⁾ Dasselbe entsteht in sehr geringer Menge (doch rein isolierbar) auch bei Behandlung von Anthranil mit Natriumnitrit und 20-prozentiger Schwefelsäure bei 0°. Zugleich entsteht dabei ein krystallisierter Stoff von neutralem Charakter, der vielleicht dem *o*-Nitroso-benzaldehyd nahesteht.

nicht ausgeschlossen ist, wurde das Kaliumsalz¹⁾ des *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamins öfter aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, die Mutterlaugen jedesmal mit Äther gefällt und die einzelnen Salzfraktionen nach den Angaben von Bamberger und Fodor²⁾ mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt³⁾. Unter diesen Umständen wird das *rohe* Nitrosamin, wie erinnerlich, unter Bildung von *o*-Nitroso-benzaldehyd:



zerstört und gleichzeitig (neben Diazoniumsalzen) *o*-Aldehydo-phenylnitramin (Säure »M«) erhalten. Der Beweis, daß das letztere neben — nicht aber aus — *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin erzeugt wird, konnte leider nicht sicher erbracht werden. Welche von den verschiedenen Fraktionen des Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin-Kaliums auch verwendet wurde, stets ließ sich, in mehr oder minder großem Betrag, neben dem aus dem Nitrosamin stammenden *o*-Nitrosobenzaldehyd auch *o*-Aldehydo-phenylnitramin isolieren. Gleichwohl vermute⁵⁾ ich, daß dies bereits in dem aus Anthranil und salpetriger Säure erhaltenen »Roh-Nitrosamin« präformiert ist und der Nachweis dieser Tatsache nur an der Schwierigkeit scheitert, die beiden Isomeren:



bezw. ihre Kaliumsalze⁶⁾ scharf von einander zu trennen. Die Menge des *o*-Aldehydo-phenylnitramins scheint besonders erheblich, wenn rohes, nicht über das Kaliumsalz gereinigtes Nitrosamin der Zersetzung mit Schwefelsäure unterworfen wird. Um die Reinheit der einzelnen

¹⁾ Bamberger und Lublin, B. **42**, 1691 [1909]. Zur Umwandlung in das Kaliumsalz filtriere man die alkoholische Lösung nicht durch ein Faltenfilterchen, sondern sauge sie so rasch als möglich ab, da sonst teilweise Zersetzung eintreten kann. Die Ausbeute an rohem Kaliumsalz inklusive der aus der alkoholischen Mutterlange mit Äther gefällten Teile schwankte zwischen 2 und 2.5 g (Durchschnitt 2.3 g) aus 3 g Anthranil.

²⁾ B. **43**, 3326 [1910].

³⁾ Wobei die Entstehung von etwas HNO_2 (mit eingehängtem Jodkalium-Stärke-Papier nachweisbar) unvermeidlich ist.

⁴⁾ Bei gewissen Isonitraminen wird die Gruppe $(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})$ als $(\text{HNO})_2$ abgespalten. Siehe Cusmano, C. **1913**, II, 501.

⁵⁾ Ich spreche diese Vermutung mit größtem Vorbehalt aus.

⁶⁾ Obwohl sich $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH.NO}_2 \\ \text{CHO} \end{array}$ leicht in alkoholischem Kali löst.

Kaliumsalz-Fractionen¹⁾ zu kontrollieren, wurde jedesmal eine Probe der wäßrigen Lösung mit Metaphosphorsäure gefällt und der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Säure bestimmt. Die Zahlen schwankten zwischen 48.5° und 54—55°²⁾ — wohl ein Zeichen, daß dem rohen, restlos in Alkalien und Ammoniak löslichen *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin von vornherein etwas *o*-Aldehydo-phenylnitramin beigelegt ist. Mischt man die reinsten, d. h. am häufigsten über das Kaliumsalz gereinigten Präparate des Nitrosamins mit reinem *o*-Aldehydo-phenylnitramin, so beträgt die Schmelzpunktsdepression nur einige Grade. Ein Mittel zum Nachweis geringer Mengen Nitramin im Nitrosamin war leider nicht zu finden; das Umgekehrte bietet (mittels der Äther-Eisen-Reaktion) keine Schwierigkeiten.

Der Charakteristik des *o*-Aldehydo-phenylnitramins sei noch die Bemerkung vorausgeschickt, daß sich bei der Einwirkung von Nitrit und 23-prozentiger Salzsäure auf Anthranil noch ein bisher unerwähntes *Nebenprodukt* bildet, dessen Untersuchung aus Mangel an Material unterbleiben mußte. Man erhält es, wenn man das alkoholische Filtrat des rohen Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin-Kaliums³⁾ mit Äther fällt, absaugt und die Mutterlauge im Vakuum abdestilliert. Der mit etwas absolutem Alkohol gewaschene, rötlichbraune Rückstand gibt beim Verreiben mit verdünnter Natronlauge an diese eine Säure ab, die beim Ansäuern der zuvor filtrierten Lösung in amorphen, schmutzig-braunen Flocken wieder ausfällt. Der in der Lauge unlösliche Teil — 0.28 g aus 16.3 g Anthranil (viermal je 3 g, einmal 4.3 g) — schmilzt direkt bei 106—107°, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 108—109°⁴⁾ (0.18 g) zu einer braunen Flüssigkeit, krystallisiert aus Wasser in feinen, seidenglänzenden, verfilzten, fast⁵⁾ farblosen Nadeln und löst sich weder in Mineralsäuren, noch in Ätzlauge. In kochendem Alkohol ist er leicht, in kaltem schwer, in Wasser selbst bei Siedetemperatur schwer löslich. Salzsäures *p*-Nitro-phenylhydrazin fällt aus einer wäßrigen Lösung ein hellorange-

¹⁾ Das rohe Kaliumsalz (B. 42, 1691 [1909]) beginnt sich in der Regel schon nach wenigen Tagen etwas zu verändern; das wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte blieb wochenlang (äußerlich, gleich aussehend. In einem Falle wurden bei der Zersetzung des rohen Kaliumsalzes mit Schwefelsäure außer *o*-Nitroso-benzaldehyd und *o*-Aldehydo-phenylnitramin auch die zugleich entstehenden Diazoniumsalze (B. 43, 3330 [1910]) in Form des Azofarbstoffs bzw. des Oxynaphthyl-oxyindazols (l. c.) isoliert. Die beste Ausbeute an *o*-Nitroso-benzaldehyd betrug 0.41 g (Schmp. 109°) aus 1.75 g Kaliumsalz.

²⁾ Bamberger und Lublin haben (B. 42, 1692 [1909]) den Schmelzpunkt zu 52.5° angegeben; die ganz reine Säure dürfte einige Grad höher schmelzen.

³⁾ B. 42, 1691 [1909].

⁴⁾ Wegen Substanzmangel nicht bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert.

⁵⁾ Wenn rein, wohl ganz farblosen.

bis goldgelbes Hydrazon, das auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge nur zum geringen Teil, bei nachfolgendem Zusatz von Alkohol leicht und vollständig mit tief violettroter, fuchsinähnlicher Farbe in Lösung geht. Die wäßrige Lösung dieses Nebenprodukts riecht beim Kochen nicht stechend. Dadurch und auch im übrigen unterscheidet es sich von dem (nicht sehr viel höher schmelzenden) *o*-Nitroso-benzaldehyd. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheint es sich in eine Säure umzuwandeln.



Diese Säure ist so schwer zugänglich, daß sich ihre Untersuchung auf ein sehr bescheidenes Maß beschränken mußte.

Zur Reinigung des vom *o*-Nitroso-benzaldehyd mit verdünnter Sodalösung getrennten Rohprodukts¹⁾ empfiehlt es sich²⁾ — vorausgesetzt, daß nicht zu geringe Quantitäten (mindestens 0.1 g) zur Verfügung stehen —, seine ammoniakalische Lösung stufenweise erst mit $\frac{n}{2}$ -, dann mit 2*n*-Salzsäure zu fällen; die Verunreinigungen befinden sich in den ersten Niederschlägen. Zum Umkrystallisieren kleiner Mengen (6—8 mg) verwendete ich kochendes Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff. Auch Anspritzen der Acetonlösung mit Wasser oder der ätherischen Lösung mit Gasolin erwies sich als zweckmäßig.

o-Aldehydo-phenylnitramin krystallisiert aus erkaltendem Wasser in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 69—70°. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und besonders Aceton; leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser; schwer in Gasolin; leicht in siedendem, schwer in kaltem Tetrachlorkohlenstoff. Zum Umkrystallisieren eignet sich letzterer oder kochendes Wasser³⁾ oder sehr wenig heißer Alkohol.

Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung nehmen das Nitramin unschwer auf. Seine wäßrige Lösung rötet Lackmus und wird weder durch Eisenchlorid gefärbt, noch reduziert sie Fehlingsches Reagens. Silbernitrat fällt aus der zuvor neutralisierten Lösung ein weißes Salz.

Das Präparat ist jahrelang (im Dunkeln) haltbar.

Mikro-Analyse (nach Pregl) von Dr. Potschiwauscheg.

5.45 mg Sbst.: 10.12 mg CO₂, 1.8 mg H₂O. — 3.16 mg Sbst.: 0.485 ccm N (18°, 712 mm). — 7.73 mg Sbst.: 1.166 ccm N (18°, 712 mm).

C₇H₆N₂O₃. Ber. C 50.61, H 3.60, N 16.86.

Gef. » 50.64, » 3.69, » 16.87, 16.77.

¹⁾ B. 43, 3327, 3329 [1910].

²⁾ Das gilt speziell für die unreinen Anteile aus »L.« 5, S. 571, Note 3.

³⁾ Siehe die Einschränkung oben im Text.

Wie Phenylnitramin und *o*-Aceto-phenylnitramin ist auch *o*-Aldehydo-phenylnitramin (wenigstens zum Teil) unzersetzt, wenn auch schwer, mit Wasserdampf flüchtig. Kocht man seine wäßrige Lösung 1—1½ Minuten im Reagensglas, so erhält man, ohne daß Geruch nach Salicylaldehyd oder Gelbfärbung eintritt, ein farbloses Destillat (7—8 Tropfen), das alle unten für die Säure angegebenen, charakteristischen Reaktionen zeigt; die Hauptmenge krystallisiert aus der rückständigen Lösung unverändert aus.

Reaktionen des *o*-Aldehydo-phenylnitramins¹⁾.

1. Fügt man zur wäßrigen Lösung salzsaures *p*-Nitro-phenylhydrazin, so scheidet sich sofort in reichlicher Menge ein krystallinisches, schwefelarsen-gelbes Hydrazon aus, das auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Ätzlauge mit bläulichig-roter, intensiver Farbe in Lösung geht und beim Ansäuern in gelben Krystallflocken wieder ausfällt. Bei sehr geringer Konzentration tritt nur eine Trübung ein, die sich erst beim Stehen, schneller beim Erwärmen zusammenballt.

Suspendiert man das frisch gefällte, noch filterfeuchte Nitro-phenylhydrazon in etwas Wasser und fügt einige Tropfen doppeltnormaler Soda hinzu, so löst es sich zum Teil mit orangeroter Farbe auf, die sich beim Erhitzen zu Dunkelrot vertieft. Beim Abkühlen hellt sich die Lösung wieder zu Orange auf und beim Reiben erscheinen glänzende, unter dem Mikroskop als goldgelbe Nadeln erkennbare Kryställchen. Die Erscheinungen sind also ganz ähnlich den beim *p*-Nitro-phenylhydrazon des *o*-Aceto-phenylnitramins (S. 560) beschriebenen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das (ungereinigte) *p*-Nitro-phenylhydrazon mit tiefroter Farbe.

Phenylhydrazin-chlorhydrat fällt aus der wäßrigen Lösung des *o*-Aldehydo-phenylnitramins hell schwefelgelbe Krystallflocken, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe lösen; beim Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung gelb und erfüllt sich mit braunen Flocken. Ätzkalkalisches Wasser löst das Phenylhydrazon sehr leicht farblos auf; beim Ansäuern fällt es wieder in gelben Krystallflocken aus (vergl. S. 559 das sich gleichartig verhaltende Phenylhydrazon des *o*-Aceto-phenylnitramins).

¹⁾ Über den Versuchsmaßstab vergl. die Fußnote 3 S. 555, ferner Fußnote 3 auf S. 543 und Note 4 auf S. 574.

2. Die wäßrige, mit Silbernitrat, Ammoniak und *einigen Tropfen Ätzlauge* versetzte Lösung wird schon nach kurzem Kochen (15—20 Sek.) schwarz. Durch dieses Reduktionsvermögen unterscheidet sich das Aldehydo-phenylnitramin vom Aceto-phenylnitramin (vergl. S. 555).

3. *Ganz wenig* Zinkstaub erzeugt in der eisessigsäuren, etwas α -Naphthylamin enthaltenden Lösung sehr bald ein tiefes Violett (empfindliche Reaktion).

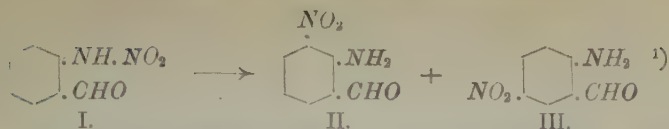
Bei dem (ohne Zink) ausgeführten Blindversuch tritt auch nach 20 Stunden keine Veränderung ein; die Färbung ist also nicht durch Abspaltung von salpetriger Säure bedingt (vergl. S. 555).

4. Die Reduktion des Aldehydo-phenylnitramins zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-benzaldehyds bezw. die Umwandlung des letzteren in Salicylaldehyd läßt sich hübsch beobachten, wenn man die wäßrige Lösung des Nitramins nach Zusatz von etwas Metaphosphorsäure oder verdünnter Essigsäure¹⁾ mit wenigen Tropfen einprozentiger Nitritlösung diazotiert. Nach kurzem und schwachem Erwärmen tritt, wenn man eine Probe in α -Naphtholat gießt, das für diazotierten *o*-Amino-benzaldehyd charakteristische, äußerst tiefe, bald verblassende Rot auf. Kocht man den Rest der Lösung, so erhält man ein farbloses Destillat, das rein und stark nach Salicylaldehyd riecht und dessen Eisenreaktion in typischer Weise zeigt. Bei Verwendung von relativ viel (7—8 mg) Nitramin ist das Destillat mit farblosen Öltröpfchen des genannten Aldehyds durchsetzt.

5. Die Reduktion des Nitramins zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-benzaldehyds kann auch durch Zinkstaub bewirkt werden: schüttelt man die gesättigte, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung des Aldehydo-phenylnitramins $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Min. mit *ganz wenig* Zinkstaub und gießt die filtrierte Lösung sofort in soviel alkalische α -Naphtholatlösung, daß alles Zinkhydroxyd verschwindet, so tritt ein sehr deutliches, bald verblassendes Rot auf.

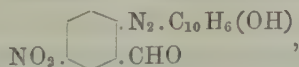
¹⁾ Nimmt man statt dieser Säure verdünnte Schwefelsäure, die zugleich umlagernd wirkt (vergl. S. 581), so wird die Erscheinung in ganz ähnlicher Weise getrübt, wie dies S. 555 und 556 unter 3. bei den Reaktionen des Aceto-phenylnitramins geschildert ist. Der einzige Unterschied besteht darin daß im vorliegenden Fall die (nicht intensive) Kupplungsfarbe des intermediär erzeugten Farbstoffs verblaßt, was bei dem zitierten Aceto-phenylnitramin-Versuch selbstredend nicht der Fall ist. Erwärmt man $C_6H_5.NH.NO_2$ schwach mit verdünnter Schwefelsäure und gießt dann die gelbe Lösung in α -Naphtholat, so tritt intensives Violettrot auf — ganz ähnlich wie bei diazotiertem Nitranilin, siehe B. 26, 490 [1893].

Umlagerung des o-Aldehydo-phenylnitramins.



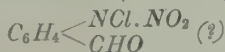
Eine reichliche Federmesserspitze wird im Reagenrohr mit Wasser und einigen Tropfen doppelt normaler Schwefelsäure unter stetiger Erneuerung des übergehenden Wassers so lange am Mikrokühler gekocht, bis das Destillat farblos ist und nach dem Diazotieren mit α -Naphtholat nicht mehr kuppelt. Das (etwas Salicylaldehyd enthaltende) goldgelbe Destillat wird ausgeäthert, das Extrakt zur Trockne gebracht und der Rückstand aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Man erhält in winziger Menge goldgelbe Nadeln, die vermutlich als Aldehydo-*o*-nitranilin (II.) anzusprechen sind. Mit salzsäurehaltigem Wasser und äußerst verdünnter Nitritlösung kurze Zeit schwach erwärmt, ergeben sie eine farblose Diazoniumlösung, die mit α -Naphtholat eine intensive violette, äußerst rasch in Rotbraun übergehende Färbung erzeugt.

Der Rückstand der Dampfdestillation, kochend von einigen braunen Flocken abfiltriert, ist hell citronengelb und trübt sich beim Erkalten. Wahrscheinlich enthält er Aldehydo-*p*-nitranilin (III.). Durch kurzes und schwaches Erwärmen mit einigen Tropfen 1-proz. Nitritlösung bis zur Farblosigkeit diazotiert und in α -Naphtholat gegossen, gibt er ein dunkles Blau¹⁾, das äußerst rasch über eine lackmusartige Zwischenfarbe in Gelbbraun übergeht. Vermutlich entsteht ein Azofarbstoff



der sich von selbst zu einem nitrierten Oxynaphthyl-*1*-*C*-oxyindazol umlagert²⁾.

Einwirkung von Chlorkalk auf o-Aldehydo-phenylnitramin.



Zur wäßrigen, auf 0° abgekühlten und mit etwas 10-proz. Essigsäure angesäuerten Lösung des Nitramins (etwa 4—5 mg) wird tropfenweis frische, sehr verdünnte Chlorkalklösung hinzugesetzt. Fast sofort

¹⁾ Da ich nur mit Spuren nicht bis zur Konstanz des Schmelzpunktes gereinigter Kryställchen arbeiten konnte, sind die Angaben über die Färbungen mit Vorbehalt wiedergegeben.

²⁾ Vergl. E. Bamberger und Jarl Lublin, B. 42, 1693 [1909].

hellgelbe Emulsion, dann Flockenabscheidung. Sobald deutlicher Chlorgeruch auftritt, wird sofort ausgeäthert, das dunkel orange gelbe Extrakt mit wenig Eiswasser, dann mit normaler Soda, zum Schluß wieder mit Eiswasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, die Ätherlösung zum größten Teil abdestilliert, auf zwei Reagensgläser (a und b) verteilt und in diesen völlig verdunstet. Reaktion der rötlich-gelben Rückstände:

a) Mit etwas Wasser gut verrieben und mit neutraler Jodkalium-Stärkelösung versetzt: fast sofort tiefe Bläuung.

b) Mit Wasser eine Minute gekocht: goldgelbe, fast klare Lösung, beim Abkühlen starke Trübung. Jodkalium-Stärke-Lösung erzeugt keine Bläuung.

Die Erscheinungen sind den beim *o*-Aceto-phenylnitramin beschriebenen (S. 569—573) so ähnlich, daß die Reaktion aller Wahrscheinlichkeit nach bei beiden Nitraminen analog verläuft. Man wird annehmen dürfen, daß im vorliegenden Fall ein Chlorimid obiger Formel entsteht, welches durch kochendes Wasser in gechlorten Nitroamino-benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{CHO}$ und wohl auch etwas $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{CHO}$ umgelagert wird.

Zürich, Analyt.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.

69. Arthur Rosenheim und Telemach Triantaphyllides¹⁾: Über Salze komplexer Metall-pyrophosphatosäuren.

(Eingegangen am 25. März 1915.)

Über die Neigung der verschiedenen Modifikationen der Phosphorsäure, mit Metallen komplexe Metallphosphatosäuren zu bilden, liegen in der älteren Literatur vielfach zerstreute Einzelbeobachtungen vor, ohne daß es bis in die neuere Zeit hinein versucht wurde, diese Verbindungen systematisch zu untersuchen. Über die Polymerie und Selbstkomplexbildung der Metaphosphorsäuren ist vielfach gearbeitet worden, und es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß viele Metallmetaphosphate komplexe Metallmetaphosphato-Anionen enthalten. Das eigenartige Verhalten des Eisenorthophosphats diente R. F. Wein-

¹⁾ Vergl. T. Triantaphyllides: Über Metallpyrophosphatosalze und die Konstitution der Pyrophosphorsäure. Inaug.-Dissert. Berlin 1915.

land und Fr. Ensgraber¹⁾ zum Ausgangspunkt einer Untersuchung, die zur Isolierung verschiedener Phosphato-ferrisäuren führten.

Im Jahre 1830 beobachtete Stromeyer²⁾, daß viele unlösliche Metall-pyrophosphate in wäßrigen Lösungen von Natriumpyrophosphat leicht löslich sind und Persoz³⁾ stellte später fest, daß in diesen Lösungen viele der sonst üblichen Reaktionen der Metalle ausbleiben. H. Rose⁴⁾ bestätigte dies, indem er fand, daß aus solchen Lösungen weder Mangan noch Aluminium durch Ammoniak oder Ammoniumsulfid gefällt werden. Im Anschluß an die Abhandlung von Persoz, die zahlreiche geistvolle Betrachtungen über die heute durch Komplexbildung erklärbaren Erscheinungen enthält, suchte Fleitmann und Henneberg⁵⁾ sowie gleichzeitig Baer⁶⁾ Doppelsalze der Pyrophosphorsäure zu isolieren. Erstere erhielten eine Reihe von Kupfer-natrium-pyrophosphaten, deren Analysen jedenfalls einer erneuten Prüfung bedürfen. M. Pahl⁷⁾ versuchte Doppelpyrophosphate des Mangans, Zinks, Eisens, Kupfers und Cadmiums darzustellen, erhielt aber ebenfalls keine sicher charakterisierten Verbindungen.

Christensen⁸⁾ beschrieb im Jahre 1883 ein Natriumpyrophosphat-Doppelsalz des dreiwertigen Mangans und erhielt damit, wie die folgende Untersuchung zeigt, in fester Form die erste Verbindung, die unzweifelhaft als Salz einer komplexen Metallpyrophosphatosäure anzusehen ist. In neuerer Zeit endlich hat Pascal⁹⁾ die Lösungen der Pyrophosphate des zwei- und dreiwertigen Eisens in Natriumpyrophosphat, deren anormales Verhalten schon Persoz beobachtet hatte, sehr eingehend untersucht. Er hat dabei die Verbindungen $\text{Na}_8[\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3]$ und $\text{Na}_6[\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in fester Form isoliert.

Im Folgenden wurden die Doppelpyrophosphate dreiwertiger Elemente, die besonders zu Bildungen komplexer Metallpyrophosphatosäuren neigen, wie sich bei einer Untersuchung der Pyrophosphorsäure zeigte, eingehender studiert.

Mangan-pyrophosphate (Mn^{III}).

Das Natriumsalz, das schon Christensen beschrieben hat, erhält man durch langsames Eintragen einer Lösung von Mn_2O_3 in eingekühlter konzentrierter Salzsäure in eine kaltgesättigte Lösung

¹⁾ Z. a. Ch. 84, 310 [1914]. ²⁾ Schweiggers Jahrb. 58, 123 [1830].

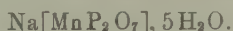
³⁾ A. ch. [3] 20 [1847]. ⁴⁾ Pogg. Ann. 76, 18 [1849].

⁵⁾ A. 65, 387 [1848]. ⁶⁾ Pogg. Ann. 75, 152 [1848].

⁷⁾ Bl. 19, 115 [1873]. ⁸⁾ J. pr. [2] 28, 24 [1883].

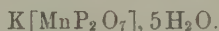
⁹⁾ A. ch. [8] 16, 359 [1909].

von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Jeder einfallende Tropfen der Manganlösung bildet einen violetten, flockigen Niederschlag von Manganipyrophosphat, der sich mit tiefvioletter Farbe wieder löst. Aus der gesättigten Lauge scheidet sich bald ein mikrokristallinischer Niederschlag aus, der aus blaßroten, kleinen Oktaedern besteht und dessen Menge durch Zusatz von Natriumacetatlösung stark vermehrt wird. Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich und wird durch siedendes Wasser unter Abscheidung von Mn_2O_3 zersetzt. Die Analyse¹⁾ ergab in Übereinstimmung mit Christensen die Formel



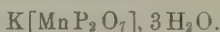
Ber. Na 6.73,	Mn 16.08,	P_2O_7 50.87,	H_2O 26.32.
Gef. » 6.82, 6.73,	» 16.17, 15.99,	» 50.67, 51.09,	» 26.34, 26.19.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes verwendet man eine Lösung von $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Hierbei erhält man bei analoger Arbeitsweise bei niedriger Temperatur erst ein blaßviolett, mikrokristallinisches Pulver, das unter 10° durchaus luftbeständig ist, über dieser Temperatur aber Wasser abgibt und die hellrote Farbe des Natriumsalzes annimmt. Es liegen hier zwei verschiedene Hydrate vor. Das violette Salz ist ein 5-Hydrat



Ber. K 10.93,	Mn 15.36,	P_2O_7 48.58,	H_2O 25.13.
Gef. » 10.38, 10.48,	» 15.22, 15.19,	» 49.10, 48.75,	» 25.30.

Das rote Salz ist ein 3-Hydrat.



Ber. K 12.16,	Mn 17.07,	P_2O_7 54.01,	H_2O 16.76.
Gef. » 11.80, 11.98,	» 16.84, 16.86,	» 53.92, 53.72,	» 17.43.

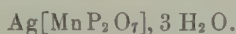
Das entsprechende Ammoniumsalz, aus einer Lösung von $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten, ist ein hellviolett, kristallin, Wesentlich unbeständiger als das Kalium- und Natrium Salz wird es schon durch kaltes Wasser unter Abscheidung von Mn_2O_3 zersetzt.



Ber. NH_4 5.99,	Mn 18.27,	P_2O_7 57.79,	H_2O 17.95.
Gef. » 5.96, 6.03,	» 18.21, 18.12,	» 57.88, 57.57,	» 18.12.

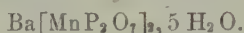
¹⁾ Die Substanz wurde durch Erhitzen mit wenig konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, wobei die Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure übergeführt wird. Die Lösung dieses Aufschlusses in Wasser wurde mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und dann unter Erhitzen durch Ammoniumpersulfat Mangandioxyd gefällt. In einem Teile des Filtrats wurde die Phosphorsäure durch Magnesiamischung gefällt, aus einem andern Teile durch alkalifreies Bariumoxydhydrat entfernt und nach Ausfällung des überschüssigen Bariums durch Schwefelsäure das Alkali bestimmt.

Suspendiert man das Ammoniumsalz in einer 10-prozentigen Silbernitratlösung, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Abscheidung von Mn_2O_3 ein. Vielmehr geht die Violettfärbung in eine Rosafärbung des Niederschlages über und derselbe besteht nach 5–6-stündigem Schütteln aus einem einheitlichen Silbersalz, das kugelige Aggregate von mikroskopischen Nadeln bildet. Die Analyse des lufttrocknen Präparates ergab die Formel



Ber. Ag 27.61,	Mn 14.07,	P_2O_7 44.51,	H_2O 13.82.
Gef. [» 27.82, 27.55,	» 14.10, 13.91,	» 44.05, 44.23	» 14.03.

Ebenso wurde durch Behandlung des Ammoniumsalzes mit einer 10-prozentigen Bariumchloridlösung ein Bariumsalz als mikrokrySTALLINISCHES rosa Pulver erhalten. ~



Ber. Ba 20.05,	Mn 16.05,	P_2O_7 50.77,	H_2O 13.13.
Gef. » 19.98, 19.93,	» 16.06, 15.93,	» 50.58, 50.73,	» 13.38.

Die Bildung dieser Salze und ihre Eigenschaften zeigen, daß sie unzweifelhaft als Salze einer komplexen Manganipyrophosphorsäure zu betrachten sind. Der physikalische Nachweis der Komplexität des Anions in Lösungen ließ sich bei der geringen Löslichkeit der Verbindungen allerdings nicht führen.

Chrom-pyrophosphate, (Cr^{III}) .

Trägt man in eine konzentrierte, wäßrige Lösung von $Na_4P_2O_7$ bei gewöhnlicher Temperatur eine konzentrierte Chromchloridlösung ein, so fällt erst ein amorpher, hellgrüner Niederschlag vom Chrompyrophosphat aus, der sich beim Umrühren wieder löst. Aus der gesättigten Lösung krystallisieren graublaue, mikrokrySTALLINISCHE Tafeln, die zuerst luftbeständig, nach einigen Tagen in ein hellgrünes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver übergehen. Die Analysen¹⁾ der Verbindungen ergaben, daß das graublaue Salz ein 8-Hydrat ist.

¹⁾ Zur Bestimmung des Chloms wurden die Verbindungen durch Kochen mit Alkali und Wasserstoffperoxyd zu Chromat oxydiert und nach Zerstörung des überschüssigen Peroxyds das Chromat jodometrisch titriert. Phosphorsäure wurde nach Hydrolysierung der Pyrophosphorsäure durch Kochen in Salpetersäure-Lösung durch Molybdänmischung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht. Zur Alkalibestimmung wurde Chrom und Pyrophosphorsäure durch Behandlung mit alkalifreiem Bariumoxydhydrat entfernt.

$$\text{Na}[\text{CrP}_2\text{O}_7], 8 \text{ H}_2\text{O}.$$

Ber. Na 5.86,	Cr 13.26,	P_2O_7 44.24,	H_2O 36.64.
Gef. » 5.62, 5.69,	» 13.36, 13.30,	» 43.98, 44.38,	» 36.74.

Die grüne Verbindung ist ein 5-Hydrat.

$$\text{Na}[\text{CrP}_2\text{O}_7], 5 \text{ H}_2\text{O}.$$

Ber. Na 6.80,	Cr 15.27,	P_2O_7 51.31,	H_2O 26.53.
Gef. » 6.66, 6.74,	» 15.43, 15.32,	» 50.88, 51.16,	» 26.32.

Das entsprechende Kaliumsalz wurde aus einer Lösung von $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ als hellgrünes mikrokristallinisches Pulver erhalten.

$$\text{K}[\text{CrP}_2\text{O}_7], 5 \text{ H}_2\text{O}.$$

Ber. K 11.02,	Cr 14.67,	P_2O_7 48.96,	H_2O 25.35.
Gef. » 10.89, 10.78,	» 14.59, 14.63,	» 48.76, 48.70,	» 25.67.

Das Ammoniumsalz besteht aus granblauen, schönen, mikroskopischen Säulen.

$$\text{NH}_4[\text{CrP}_2\text{O}_7], 6 \text{ H}_2\text{O}.$$

Ber. NH_4 5.12,	Cr 14.80,	P_2O_7 49.40,	H_2O 30.67.
Gef. » 5.32, 5.35,	» 14.98, 14.73,	» 49.38, 49.17,	» 30.52.

Alle diese Verbindungen sind ebenso wie die entsprechenden Salze des dreiwertigen Mangans in kaltem Wasser wenig löslich; in siedendem Wasser tritt unter Abscheidung von basischen Chrompyrophosphaten Zersetzung ein. Sie sind, wie sowohl aus der Formel wie aus dem Verhalten hervorgeht, unzweifelhaft Salze einer komplexen Chrom-pyrophosphorsäure, $\text{H}[\text{CrP}_2\text{O}_7]$. Das komplexe Anion ist aber gegen hydrolytische Einflüsse wesentlich empfindlicher wie das entsprechende manganhaltige Anion: versucht man die Alkaliverbindung mit Metallsalzlösungen, z. B. Bariumchlorid- oder Silbernitratlösung, umzusetzen, so fallen allmählich die Metallpyrophosphate aus und das Chrom geht in Lösung.

Die Löslichkeit von Aluminium-pyrophosphat in Alkali-pyrophosphatlösungen hat, wie oben angeführt, schon H. Rose beobachtet, der auch feststellte, daß in diesen Lösungen die Ionenreaktionen des Aluminiums ausbleiben. Es gelang auch uns nicht, die in den Lösungen vorhandenen Komplexverbindungen in kristallisierter Form zu isolieren. Die mit Aluminiumpyrophosphat abgesättigten, sehr aluminiumreichen Lösungen ergaben beim Einengen sirupöse Rückstände und schieden beim Umsetzen mit Metallsalzlösungen aluminiumfreie Metallpyrophosphate ab.

Eisen-pyrophosphate (Fe^{III}).

Frisch gefälltes Ferripyrophosphat löst sich den Angaben Pascals entsprechend in größeren Mengen in einer Lösung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ bei

50°. Aus der erhaltenen rötlichgelben Lauge scheiden sich beim Stehen sehr geringe Mengen eines rötlichgrauen Krystallpulvers aus, dessen Ausbeute sich durch Zusatz von Natriumchlorid etwas verbessern läßt. Ließ man die Lauge im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten, so schieden sich größere Mengen grauweißer mikrokrySTALLINISCHER Krusten ab. Alle diese Verbindungen enthalten, wie schon die früheren Beobachter festgestellt hatten, das Eisen komplex gebunden: es wird durch Ammoniak nicht gefällt. Andererseits werden sie durch Wasser sehr schnell unter Abscheidung von Eisenpyrophosphat zersetzt, und können deshalb nicht umkrystallisiert werden.

Pascal¹⁾ findet bei der Analyse der rötlich grauen Krystalle Werte, die — allerdings nur annähernd — auf die Formel $\text{Na}_6\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ stimmen. Wir erhielten bei der Analyse zweier verschiedener Darstellungen sehr abweichende Zahlen.



	Berechnet		Gefunden	
		von Pascal	I.	II.
Na	14.78	—	14.06	14.58
Fe	11.96	12.48	15.55	15.06
P_2O_7	55.91	57.65	44.09	57.19
H_2O	17.35	17.80	25.12	13.51

Drei verschiedene Darstellungen der grauweißen Krystallkrusten, die in lufttrocknem Zustande analysiert wurden, ergaben unter einander leidlich übereinstimmende Werte, die annähernd zu folgender Formel führen würden:

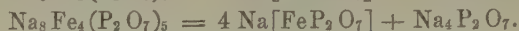
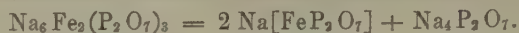


	Berechnet		Gefunden	
		I.	II.	III.
Na	10.32	12.23	12.36	12.80
Fe	12.57	13.12	12.56	12.56
P_2O_7	48.82	47.96	47.42	47.35
H_2O	28.28	26.01	27.66	27.29

Endgültige Schlüsse über die Zusammensetzung der in diesen Krystallisationen enthaltenen komplexen Eisenverbindungen kann man aus diesen Ergebnissen natürlich nicht ziehen, zumal man nicht einmal mit Bestimmtheit sagen kann, ob die Krystallisationen homogene Verbindungen oder Gemische sind. Setzt man voraus, daß die komplexe Eisenverbindung entsprechend zusammengesetzt ist, wie die Mangan-

¹⁾ l. c.

und Chromverbindungen: $\text{Na}[\text{FeP}_2\text{O}_7]$, so könnte man die von Pascal und uns aufgestellten Formeln vielleicht folgendermaßen zerlegen:



Wismut-natrium-pyrophosphat.

Stromeyer¹⁾ beobachtet, daß amorphes Wismutpyrophosphat in einer Lösung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ sich wieder auflöst. Diese Angabe, der später Passerini²⁾ widersprach, fanden wir vollständig bestätigt: wurde eine konzentrierte wäßrige Natriumpyrophosphat-Lösung bei ca. 90° mit amorphem $\text{Bi}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ — erhalten durch Fällung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mit Wismutnitrat — abgesättigt, so begann nach kurzem Stehen bei derselben Temperatur die Ausscheidung eines reichlichen aus schönen mikroskopischen Säulen bestehenden Niederschlages. Die Analyse³⁾ des in Wasser nicht löslichen Salzes ergab die Formel



Ber. Na 5.02, Bi 45.31, P_2O_7 37.90, H_2O 11.77.

Gef. » 5.14, 4.92, » 45.21, 45.61, » 38.04, 37.65, » 11.80.

Auch in Lösungen von $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ löst sich Wismutpyrophosphat leicht auf; jedoch ließen sich hieraus keine krystallisierten Verbindungen isolieren.

Thallium-natrium-pyrophosphat (Tl^{III}).

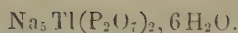
Trägt man eine schwach chlorwasserstoffsäure Lösung von Thalliumtrichlorid in Wasser ein, so scheidet sich sofort durch Hydrolyse braunes Tl_2O_3 aus. Verwendet man statt des Wassers eine konzentrierte Lösung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, so bleibt diese Abscheidung aus, ein deutliches Zeichen dafür, daß das dreiwertige Thallium komplex gelöst wird. Sättigt man die Natriumpyrophosphat-Lösung bei 90° möglichst stark mit Thalliumtrichlorid, so krystallisiert bald ein Brei weißer Nadeln aus, die sich mitunter infolge geringer Beimengung von Tl_2O_3 bräunlich färben. Das Salz wird durch Wasser zersetzt; es wurden drei verschiedene Darstellungen untersucht, die zu annähernd übereinstimmenden Analysewerten⁴⁾ führten.

¹⁾ l. c.

²⁾ Cimento 9, 84 [1859].

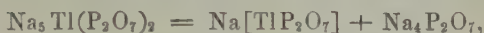
³⁾ Wismut wurde aus salzsaurer Lösung als Bi_2S_3 gefällt, auf dem Gooch-Tiegel filtriert und als solches gewogen.

⁴⁾ Zur Thalliumbestimmung wurde die schwefelsäure Lösung des Salzes in Kaliumjodidlösung eingetragen und die durch Reduktion des drei- zu einwertigem Thallium frei gewordene Jodmenge titrimetrisch bestimmt.



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Na	14.84	15.15	14.88	15.03
Tl	24.32	25.50	24.38	26.49
P ₂ O ₇	44.90	44.76	44.39	45.07
H ₂ O	13.94	14.59	16.35	13.41

Diese Formel läßt sich ähnlich wie die der Eisenverbindung zerlegen:



doch läßt sich natürlich nichts mit Bestimmtheit darüber aussagen, ob die Verbindung als Doppelsalz von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mit $\text{Na}[\text{TlP}_2\text{O}_7]$ oder als Natriumsalz einer komplexen Thalliumpyrophosphorsäure $\text{H}_5[\text{Tl}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ aufzufassen ist.

Wäßrige Lösungen von $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ nehmen wie das Natriumpyrophosphat reichlich Mengen dreiwertigen Thalliums auf, geben aber keine krystallisierten Verbindungen.

Molybdän-natrium-pyrophosphat (Mo^{III}).

Das Molybdän-3-kalium-6-chlorid ist eine nach den schönen Untersuchungen von A. Chiessoti ¹⁾ leicht zugängliche Verbindung des dreiwertigen Molybdäns. Trägt man dieses Salz in eine auf 80—90° erwärmte Natriumpyrophosphat-Lösung allmählich ein, so nimmt diese nach einander eine gelbliche, grüne und braune Färbung an, und es scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der aus mikroskopischen, in der Durchsicht gelben Prismen besteht. Die Verbindung ist vollständig luftbeständig ²⁾.



Ber. Na 4.53,	Mo 18.86,	P ₂ O ₇ 34.15,	H ₂ O 42.46.
Gef. » 4.54, 4.37,	» 18.68, 18.55,	» 34.10, 34.27,	» 42.68.

Die Beständigkeit dieser Verbindung gab die Veranlassung, auch andre Elemente, deren dreiwertige Form sich leicht höher oxydiert, auf ihre Verbindungsfähigkeit mit Pyrophosphorsäure hin zu untersuchen. Chlorwasserstoffsäure Lösungen des dreiwertigen Urans erhält man leicht durch Elektroreduktion nach A. Rosenheim und H. Loebell ³⁾. Diese Lösungen sind sehr empfindlich gegen Wasser

¹⁾ R. A. L. [2] 12, II, 67 [1903].

²⁾ Zur Analyse wurde die Substanz durch Eindampfen mit Salpetersäure oxydiert, mit Ammoniak aufgenommen, die Phosphorsäure mit Magnesia-mischung niedergeschlagen und im Filtrat das Molybdän in üblicher Weise als Sulfid gefällt.

³⁾ Z. a. Ch. 57, 234 [1908].

und gehen damit unter Entwicklung von Wasserstoff sofort in Lösungen des vierwertigen Urans über. Dieselbe Reaktion tritt ein, wenn man die Lösung des dreiwertigen Urans in Natriumpyrophosphat-Lösung einträgt, ein Zeichen, daß hier Bildung einer Komplexverbindung nicht eintritt.

Ganz ebenso verhält sich dreiwertiges Titan. Reines Titantrichlorid, das wir der Güte von Dr. Friedrich Meyer verdanken, wird in Natriumpyrophosphat-Lösungen eingetragen unter Entwicklung von Wasserstoff und Oxydation des Titans sofort zersetzt.

Vanadium-pyrophosphat (VIII).

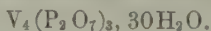
Vanadiumammoniumalaun, $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, wurde nach den Vorschriften von Piccini¹⁾ dargestellt.

Trägt man Krystalle dieser Verbindung in Natriumpyrophosphat-Lösung ein, so fällt zunächst ein flockiger grüner Niederschlag aus, der im Überschuß des Pyrophosphats mit grasgrüner Farbe löslich ist. Die grüne Farbe der Lösung hält sich tagelang unverändert; jedoch sind weder aus dieser Lösung, noch aus den Lösungen in Kalium- und Ammoniumpyrophosphat krystallinische Produkte isolierbar. Engt man die mit dreiwertigem Vanadium gesättigten Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure ein, so erstarrten sie zu grünen, glasigen Massen, deren Analyse sich erübrigte.

Die Beständigkeit der grünen Lösung gegen Luftsauerstoff, die sie von der sonstigen Empfindlichkeit der Lösungen des dreiwertigen Vanadiums vollständig unterscheidet, beweist, daß auch hier unzweifelhaft Komplexbildung eingetreten ist.

Da Phosphate des dreiwertigen Vanadiums bisher noch nicht bekannt sind, so wurde der flockige grüne Niederschlag, der bei Zusatz von Alkalipyrophosphat-Lösungen zu überschüssigem Vanadiumalaun entsteht, abgesaugt, mit Wasser, in dem er vollständig unlöslich ist, ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Das grüne, amorphe Pulver ist unbegrenzt beständig an der Luft.

Die Analyse²⁾ der lufttrocknen Substanz ergab die Formel:



Ber. V 16.18,	P_2O_7 41.20,	H_2O 42.62.
Gef. » 16.09, 16.28,	» 41.06, 41.40,	» 42.85.

¹⁾ Z. a. Ch. 11, 106 [1896].

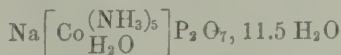
²⁾ Zur Analyse wurde ein Teil in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Permanganat bis zu fünfwertigem Vanadium titriert, dann die Lösung zu nochmaliger Kontrolle mit Schwefeldioxyd zu vierwertigem Vanadium reduziert und abermals titriert. Zur Phosphorsäurebestimmung wurde ein Teil in Salpetersäure gelöst und zuerst mit Ammoniummolybdat gefällt und der Niederschlag alsdann in Ammoniak gelöst und mit Magnesia-Mixtur umgefällt.

Kobalt-pyrophosphate (Co^{III}).

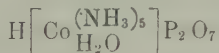
Wurde das Sulfat des dreiwertigen Kobalts, das durch Elektrooxydation nach bekannten Vorschriften dargestellt wurde, in überschüssige Alkalipyrophosphat-Lösung eingetragen, so entstand eine tiefgrüne Lösung, die in der Farbe vollständig der der komplexen Kobaltioxalate glich und die außerordentlich beständig ist. Die in ihr unzweifelhaft enthaltene Komplexverbindung konnte jedoch nicht isoliert werden. Versuchte man, ebenso wie beim Vanadiumpyrophosphat, den zuerst entstehenden amorphen Niederschlag des Kobaltipyrophosphats zu isolieren, so begann derselbe sich schon in der Lösung unter Sauerstoff-Abgabe zu zersetzen und ging beim Trocknen sehr schnell in Kobaltopyrophosphat über.

Wird das dreiwertige Kobalt durch Anlagerung von Ammoniakmolekülen in den Amminen beständiger, so erhält es, wie schon durch frühere Arbeiten bekannt ist, die Fähigkeit, mit Pyrophosphaten wohlcharakterisierte schwer lösliche Salze zu bilden. Diese Pyrophosphate sind vollständig analog zusammengesetzt, wie die oben beschriebenen Pyrophosphate des dreiwertigen Mangans, Chroms usw. und sind für dreiwertige Komplex-Kationen, z. B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{\text{III}}$ oder $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{\text{III}}$ so charakteristisch, daß pyrophosphorsaure Alkalien ausdrücklich als qualitative Reagenzien für sie angewandt werden.

Jørgensen¹⁾ hat die beiden Natriumsalze:



dargestellt und sogar die dazu gehörigen freien Säuren:



isolieren können.

Die Darstellung der Kobalt-hexamminsalze wurde wiederholt und die Angaben Jørgensens erwiesen sich, wie vorausszusehen war, in allen Punkten als durchaus zutreffend.

Diese Verbindungen enthalten, wie aus ihrer Analogie mit den oben beschriebenen Salzen 3-wertiger Elemente gefolgert werden darf, komplexe Kobalti-hexammin-pyrophosphato- und Kobaltiaquo-pentammin-pyrophosphato-Anione. Die Komplexe sind ähnlich unbeständig, wie z. B. das Chrompyrophosphato-Anion: bei Versuchen, durch Umsetzung der Natriumsalze mit Silbernitrat oder

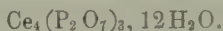
¹⁾ J. pr. [2] 23, 252 [1880]; 31, 86 [1885]; 35, 443 [1886].

Bariumchlorid ein Silber- bzw. Bariumsalz zu erhalten, fiel Silber- bzw. Bariumpyrophosphat aus, und es entstand das Kobalti-hexaminnitrat bzw. -chlorid.

Cer-pyrophosphat (Ce^{III}).

Ebenso wie die bisher behandelten Pyrophosphate der 3-wertigen Elemente verhalten sich die Pyrophosphate der seltenen Erden: auch sie sind in Lösungen von Alkalipyrophosphaten unter Komplexbildung löslich. Die gesättigten Lösungen erstarren beim Einengen zu amorphen, glasigen Massen, aus denen besser charakterisierte Salze nicht isoliert werden konnten.

Cerpyrophosphat wurde durch Fällung von Natriumpyrophosphat mit Cernitratlösung als amorphes Pulver erhalten. Die Analyse der lufttrocknen Substanz führte zu der Formel



Ber. Ce 43.19,	P_2O_7 40.18,	H_2O 16.63.
Gef. » 43.07, 42.80,	» 39.97, 39.78,	» 16 95.

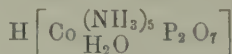
Das Cerpyrophosphat ist in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich und unterscheidet sich dadurch vom Thoriumpyrophosphat. Auf diese Tatsache begründeten R. J. Carney und E. D. Campbell¹⁾ neuerdings eine quantitative Bestimmungsmethode für Thorium in Monazit-sand, die bei einer Nachprüfung sich ausgezeichnet bewährte²⁾.

Vorstehende Versuche beweisen, daß die Pyrophosphate der meisten dreiwertigen Elemente in Lösungen von Alkalipyrophosphaten komplexe Anionen der Zusammensetzung



bilden, deren Beständigkeit gegenüber hydrolytischen Einflüssen je nach der Natur des Metalles natürlich eine verschiedene ist.

Es wurde bisher meistens behauptet, daß in der Pyrophosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, nur entweder 2 oder 4 Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar seien, und daraus wurden Schlüsse auf die symmetrische Konstitution der Säure gezogen. Die vorliegenden Beobachtungen, nach denen 3 Wasserstoffatome der Säure durch ein Metall und eines durch ein anderes oder wie in $\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{P}_2\text{O}_7]$ und

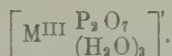


gar nicht ersetzt wird, machen unserer Meinung nach diese Voraussetzung hinfällig.

¹⁾ Am. Soc. 6, 1134 [1914]. ²⁾ Triantaphyllides, Dissertation, S. 36.

Eine Reihe der erhaltenen komplexen Pyrophosphatosalze und gerade die am schwersten löslichen enthalten 3 Mol. H_2O , die ohne Zersetzung der Verbindungen nicht entfernt werden können. Es sind dies z. B. die Verbindungen: $\text{K}[\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)]$, $3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4[\text{MnP}_2\text{O}_7]$, $3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}[\text{MnP}_2\text{O}_7]$, $3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{BiP}_2\text{O}_7]$, $3\text{H}_2\text{O}$.

Es erscheint möglich, daß diese 3 Mol. H_2O koordinativ im komplexen Anion gebunden sind, und daß mithin diese Anione folgendermaßen konstituiert sind:



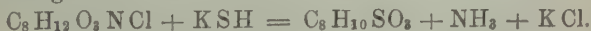
Berlin, Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, 24. März 1915.

70. Erich Benary und A. Baravian¹⁾: Synthese von Oxy-thiophen-Derivaten aus Amino-crotonsäureester.

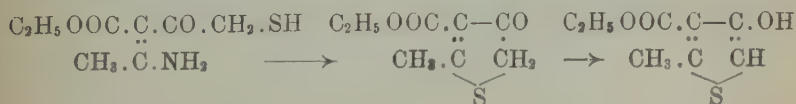
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. März 1915.)

Amino-crotonsäureester reagiert mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von Pyridin, wie der eine von uns früher gezeigt hat²⁾, unter Bildung des α -Chloracetyl- β -amino-crotonsäureesters, $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5).\text{CO}.\text{CH}_2\text{Cl}$, indem sich der Säurerest an den Kohlenstoff des Aminoesters anlagert. Wir haben im weiteren Verlauf der Untersuchung auch das Verhalten der Chlorverbindung gegen Kaliumsulfhydrat geprüft. In alkoholischer Lösung erfolgt Umsetzung schon in der Kälte; dabei bildet sich eine schön krystallisierende, schwefelhaltige Substanz, die keinen Stickstoff enthielt und die empirische Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}_3$ besaß. Die Reaktion verläuft demnach gemäß der Gleichung:



Das zunächst gebildete Mercaptan ist also nicht beständig, sondern spaltet sofort Ammoniak unter Ringschluß zu einem Thiophen-derivat ab:



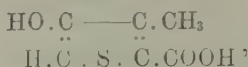
I.

¹⁾ Vergl. A. Baravian, Inaugural-Dissert., Berlin 1915.

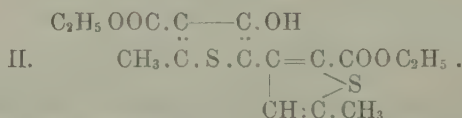
²⁾ E. Benary, B. **42**, 3912 [1909].

Der Ester ist nicht als Keton, sondern als Oxy-thiophen-Derivat zu betrachten, da seine alkoholische Lösung durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt wird. Bei vorsichtiger Verseifung wird er in die entsprechende Oxysäure verwandelt.

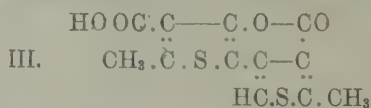
Die Säure ist isomer mit einer von Hinsberg¹⁾ beschriebenen 3-Oxy-4-methyl-thiophen-5-carbonsäure:



die aus dem Kondensationsprodukt aus Brenztraubensäureester und Thiodiglykolsäureester erhalten wurde. Während das Hinsbergsche Verfahren die Darstellung von Oxy-thiophen-carbonsäuren mit β -ständiger Hydroxyl- und α -ständiger Carboxylgruppe ermöglicht, gestattet das vorliegende speziell die Synthese von solchen mit Hydroxyl- und Carboxylgruppe in β -Stellung. Die mit sauren Agenzien ausgeführten Verseifungsversuche unseres Oxythiophene-esters führten nicht zu der Carbonsäure, vielmehr gelangten wir dabei zu Kondensationsprodukten. Schon beim Stehen mit konzentrierter Salzsäure erleidet der Ester Selbstkondensation, indem 2 Mol. unter Wasserabspaltung sich vereinigen. Die leichte Kondensierbarkeit beruht auf der großen Beweglichkeit des α -ständigen Wasserstoffatoms, die auch bei anderen Reaktionen deutlich zutage tritt. Dem Kondensationsprodukt ist auf Grund der Entstehungsweise und seines Verhaltens folgende Formel zu erteilen:



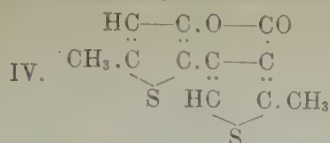
Daß es noch eine Hydroxylgruppe enthält, erkennt man daran, daß es noch eine Eisenchlorid-Reaktion gibt. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht die entsprechende Oxydicarbonsäure. Diese liefert beim Kochen mit Salzsäure, sowie auch der Ester unter Wasserverlust eine einbasische Säure, in der sich mit Eisenchlorid die Hydroxylgruppe nicht mehr nachweisen läßt. Es hat demnach Lactonbildung zwischen der Hydroxyl- und einer Carboxylgruppe stattgefunden. Die Lacton-carbonsäure, der danach die Formel:



zukommt, liefert beim Erwärmen mit Alkali die Oxy-dicarbonsäure

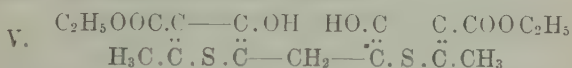
¹⁾ B. 43, 901 [1910].

zurück. Wird die Lacton-carbonsäure mit Kalk destilliert, so geht sie unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das Lacton der Struktur:



über. Verestert man die Lacton-carbonsäure mit Alkohol und Salzsäure, so gewinnt man den entsprechenden Lacton-carbonsäureester, der auch auf anderem Wege erhalten wurde. Als nämlich der eingangs beschriebene Oxy-thiophen-carbonsäureester mit Bromphosphor in Reaktion gebracht wurde, um möglicherweise die Hydroxylgruppe gegen Brom auszutauschen, wurde ein halogenfreier Körper erhalten, der sich als identisch mit dem eben genannten Lacton-carbonsäureester erwies, der also direkt aus 2 Mol. Ester unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Alkohol gebildet wird.

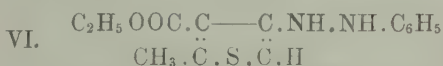
Ebenso leicht wie mit sich selbst kondensiert sich der Oxy-thiitolencarbonsäureester mit Benzaldehyd und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure und zwar im Verhältnis 2:1. Das Produkt mit Formaldehyd hat also z. B. die Formel:



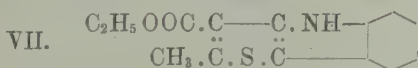
Die Verbindungen haben ihrer Struktur nach Ähnlichkeit mit dem Dioxy-diphenylmethan¹⁾, das spontan unter Anhydridbildung in Xanthen:

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}_6\text{H}_4$, übergeht. Zur Wasserabspaltung in gleichem Sinne scheint aber hier keine Neigung zu bestehen.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Oxy-thiitolen-carbonsäureesters gegen Phenylhydrazin. Erhitzt man molekulare Mengen mit einander, so wird Wasser abgespalten. Da das Produkt farblos ist, wird es als Phenylhydrazid der Formel:

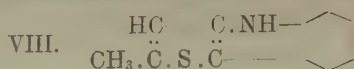


aufzufassen sein. Erwärmt man dagegen den Oxycarbonester in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin, so geht die Reaktion weiter, indem das Phenylhydrazid Ammoniak, offenbar unter Indolbildung, abspaltet. Der so entstandene Ester:



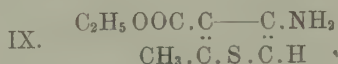
¹⁾ C. Graebe, B. 16, 862 [1883].

läßt sich zur entsprechenden Carbonsäure verseifen, die bei der Destillation mit Kalk Kohlendioxyd verliert. Das Produkt von der Formel:

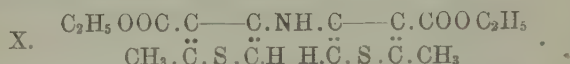


soll kurz als Indol-thiotolen bezeichnet werden.

Schließlich wurde versucht, die Hydroxylgruppe des Oxy-thiotolencarbonsäureesters durch die Aminogruppe zu ersetzen. Das gelingt leicht beim Erhitzen mit Ammoniumacetat. Dabei erhält man neben dem Aminoester:



in beträchtlicher Menge den entsprechenden Iminoester:



Die Bildung dieses Nebenproduktes nach dem von Bucherer angegebenen Verfahren hintanzuhalten¹⁾, demzufolge ein Phenol, z. B. β -Naphthol, mit wäßrigem Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsulfid erhitzt wird, gelang nicht. Die Reaktionen des Aminoesters verdienen Interesse, weil außer dem Thiophenin Aminoverbindungen der Thiophenreihe kaum bekannt sind²⁾. Thiophenin selbst liefert mit Natriumnitrit bekanntlich keine Diazoverbindung³⁾. Ebensovienig tut dies der vorliegende Ester, vielmehr gibt seine salzsaure Lösung damit sofort eine braune Fällung. Mit Diazobenzolchlorid tritt der Ester gleichfalls leicht in Reaktion, doch bedürfen die Umsetzungen des Aminoesters, sowie ähnlicher Aminoverbindungen noch des näheren Studiums.

Experimentelles.

5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureäthylester (Formel I).

100 g α -Chloracetyl- β -amino-crotonsäureäthylester werden mit 350 ccm Alkohol übergossen und 300 ccm 33-prozentiger Kaliumsulfhydrat-Lösung zugegeben. Es tritt von selbst unter Erwärmung Reaktion ein, dabei scheidet sich an Stelle der Halogenverbindung eine gelblichweiße Krystallmasse aus. Durch Zerdrücken der Masse sorgt man für völlige Umsetzung. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen; es ist so schon nahezu rein. Aus Alkohol gewinnt man die Substanz in weißen Nadeln, die bei

¹⁾ J. pr. [2] 69, 88 [1904]. ²⁾ Vergl. a. Steinkopf, A. 403, 17 [1913].

³⁾ Victor Meyer, Thiophengruppe, S. 110.

64.5—66° schmelzen. Ausbeute etwa 75 g. Mit Natriumsulphydrat verläuft die Reaktion in gleicher Weise.

0.1799 g Sbst.: 0.3398 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1767 g Sbst.: 0.2170 g BaSO₄.

C₈H₁₀O₃S. Ber. C 51.61, H 5.37, S 17.20.

Gef. » 51.52, » 5.35, » 16.87.

Der Ester löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Solvenzien außer Petroläther und Ligroin, nicht in Wasser. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit intensiver, gelbgrüner Fluorescenz. Ihr Geschmack ist bitter.

Der entsprechende Methylester bildet aus Holzgeist krystallisiert Blättchen, die bei 64—65° schmelzen. Er wird in analoger Weise aus dem α -Chloracetyl- β -amino-crotonsäuremethylester gewonnen, der, wie der entsprechende Äthylester¹⁾ hergestellt, aus Holzgeist in vierseitigen, körnigen Prismen herauskommt. Bei 136—137° geht die Substanz unter Aufschäumen in α -Acetyl-tetronsäureamid über

5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäure.

Die Verseifung des Äthylesters zur Säure gelingt nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Läßt man den Ester mit überschüssiger Natronlauge stehen, so tritt größtenteils Verharzung ein, dagegen führt folgendes Verfahren zum Ziele.

16 g Ester werden mit 220 ccm *n*-Natronlauge (ca. 2 Mol. auf 1 Mol. Substanz) 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt, dabei entsteht eine rotbraune Lösung, die man mit Kohlensäure sättigt, um etwas unverändert gebliebenen Ester auszufällen. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die Säure als gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag aus. Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Sie bildet Aggregate gelblich gefärbter Körnchen, die bei 135° schmelzen. Die Ausbeute betrug 12.7 g.

0.1743 g Sbst.: 0.2904 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 0.2435 g BaSO₄.

C₆H₆O₃S. Ber. C 45.56, H 3.79, S 20.25.

Gef. » 45.44, » 3.92, » 19.81.

Die Säure ist in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Ligroin leicht löslich; von Wasser wird sie in beträchtlicher Menge aufgenommen. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, die allmählich in eine braune umschlägt.

¹⁾ B. 42, 3916 [1909].

Das Silbersalz der Säure gewinnt man als schwer löslichen grauen Niederschlag, wenn ihre mit Ammoniak neutralisierte Lösung mit Silbernitrat versetzt wird.

0.1564 g Sbst.: 0.0642 g Ag.

$C_6H_5O_3SAg$. Ber. Ag 40.75. Gef. Ag 41.05.

2.3'-Bis-5.5'-thiotolen-3-oxy-4.4'-dicarbonsäureester
(Formel II).

5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester wird mit der 20-fachen Menge rauchender Salzsäure übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Dabei wandelt sich der Ester ohne sichtbare Veränderung in eine neue Substanz um. Sie krystallisiert aus heißem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 102—103° schmelzen.

0.1851 g Sbst.: 0.3686 g CO_2 , 0.0874 g H_2O . — 0.1722 g Sbst.: 0.2324 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}O_5S_2$. Ber. C 54.23, H 5.08, S 18.08.

Gef. » 54.31, » 5.28, » 18.54.

Die Verbindung ist in organischen Solvenzien, außer Ligroin und Petroläther, leicht löslich, nicht in Wasser. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit intensiver blaugrüner Fluorescenz.

2.3-Bis-5.5'-thiotolen-3-oxy-4.4'-dicarbonsäure.

Der Ester wird bei einstündigem Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Eindampfen löst sich der Rückstand klar in Wasser, beim Ansäuern fällt die Dicarbonsäure als bräunlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus. Die Substanz scheidet sich aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in kleinen Körnchen ab, die sich bei 274—276° zersetzen.

0.1645 g Sbst.: 0.2906 g CO_2 , 0.0519 g H_2O . — 0.1787 g Sbst.: 0.2860 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_5S_2$. Ber. C 48.32, H 3.35, S 21.47.

Gef. » 48.18, » 3.53, » 21.76.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Eisessig und Wasser. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie wie ihr Ester eine intensive, gelbgrüne Fluorescenz.

Die Säure gewinnt man auch, wenn man die vorher beschriebene 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäure mit rauchender Salzsäure stehen läßt.

Das Kaliumsalz der Dicarbonsäure krystallisiert größtenteils aus, wenn man die bei der Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali erhaltene Lösung erkalten läßt.

0.1818 g Sbst.: 0.0870 g K_2SO_4 .

$C_{12}H_8O_5S_2K_2$. Ber. K 20.91. Gef. K 21.47.

Lacton der 2.3'-Bis-5.5'-thiotolen-3-oxy-4.4'-dicarbonsäure
(Formel III).

Erhitzt man die eben beschriebene Oxy-dicarbonsäure einige Zeit mit rauchender Salzsäure, so tritt keine sichtbare Veränderung ein. Die so gewonnene Substanz gibt indes keine Färbung mit Eisenchlorid mehr. Sie krystallisiert aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in kleinen, bräunlich gefärbten Nadelchen, die sich bei 273—275° zersetzen.

0.1735 g Sbst.: 0.3258 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.1545 g Sbst.: 0.2587 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_4S_2$. Ber. C 51.42, H 2.85, S 22.85.
Gef. » 51.21, » 2.96, » 23.00.

Das Lacton löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther und Ligroin. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz aufgenommen.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird die Oxy-dicarbonsäure regeneriert.

Lacton der 2.3'-Bis-5.5'-thiotolen-3-oxy-4-monocarbonsäure
(Formel IV).

Wird die eben genannte Lactonsäure mit überschüssigem Kalk fein zerrieben trocken destilliert, so geht ein hellbraunes, übelriechendes Öl über, das beim Erkalten teilweise krystallinisch erstarrt. Die feste Substanz wird scharf abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Daraus scheidet sie sich in farblosen Nadeln ab, die bei 119.5° schmelzen.

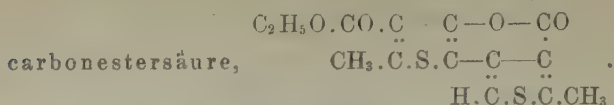
0.1675 g Sbst.: 0.3427 g CO_2 , 0.0548 g H_2O . — 0.1437 g Sbst.: 0.2828 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_8O_2S_2$. Ber. C 55.93, H 3.35, S 27.11.
Gef. » 55.80, » 3.66, » 27.03.

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigäther leicht, in Eisessig und Äther mäßig, in Petroläther und Wasser nicht löslich.

Das Lacton bildet sich auch, wenn man die oben beschriebene Oxy-dicarbonsäure mit Kalk destilliert, nur in schlechterer Ausbeute.

Lacton der 2.3'-Bis-5.5'-thiotolen-3-oxy-4.4'-



4 g 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester werden mit 16 g Phosphortribromid auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei tritt unter lebhafter Salzsäureentwicklung Reaktion ein. Beim Übergießen mit kalter Sodalösung gewinnt man ein krystallinisches, halogenfreies Produkt, das aus Alkohol in weichen, weißen Nadeln sich abscheidet, die bei 158° schmelzen.

0.2019 g Sbst.: 0.4056 g CO₂, 0.0739 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 0.2581 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂O₄S₂. Ber. C 54.54, H 3.89, S 20.78.

Gef. » 54.79, » 4.09, » 21.42.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aceton leicht, in Äther und Petroläther kaum, in Wasser nicht löslich. Sie zeigt keine Färbung mit Eisenchlorid. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit insensiver Fluoreszenz, der von Fluorescein ähnlich, aufgenommen.

Die gleiche Substanz erhält man auf anderem Wege, wenn man das oben beschriebene Lacton der 2.3'-Bis-5.5'-thiotolen-3-oxy-4.4'-dicarbonsäure in heißem Alkohol mit Salzsäuregas behandelt.

2.2'-Methylen-bis-5.5'-thiotolen-3.3'-oxy-4.4'-dicarbonsäure-diäthylester (Formel V).

Gibt man zu einer Lösung von 2 g 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester in 40 ccm Alkohol 2.5 ccm Formaldehyd-Lösung und dann 2—3 ccm rauchende Salzsäure, so scheidet sich nach einigem Stehen das Kondensationsprodukt in weißen Nadeln ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 115°.

0.1728 g Sbst.: 0.3357 g CO₂, 0.0843 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₆S₂. Ber. C 53.12, H 5.21.

Gef. » 52.98, » 5.45.

Die Substanz löst sich in organischen Solvenzien leicht. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. In verdünnter Natronlauge ist sie auffallenderweise nicht löslich.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird der Ester verseift. Nach dem Verdampfen des Alkohols löst sich der Rückstand klar in Wasser, beim Ansäuern fällt die Dicarbonsäure als bräunlich gefärbter Niederschlag aus. Sie scheidet sich aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in kleinen Nadeln ab, die bei 201° schmelzen.

0.1946 g Sbst.: 0.3410 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1731 g Sbst.: 0.2511 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂O₆S₂. Ber. C 47.56, H 3.65, S 19.51.

Gef. » 47.79, » 3.91, » 19.92.

Die Säure ist in Alkohol, Äther, Aceton leicht, in Eisessig mäßig und in Wasser nicht löslich. Durch alkoholisches Eisenchlorid wird eine grüne Färbung erzeugt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure zeigte die Substanz keine Neigung, Wasser abzuspalten.

2.2'-Benzal-bis-5.5'-thiotolen-3.3'-oxy-4.4'-dicarbonsäure-diäthylester.

Die Kondensation verläuft mit Benzaldehyd analog der mit Formaldehyd. Das Produkt scheidet sich in langen Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 121—122° schmelzen.

0.1846 g Sbst.: 0.4068 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1518 g Sbst.: 0.1617 g BaSO₄.

C₂₃H₂₄O₆S₂. Ber. C 60.00, H 5.21, S 13.91.

Gef. » 60.10, » 5.35, » 14.63.

Der Ester löst sich in Alkohol und Äther leicht, schwer in Petroläther, nicht in Wasser. Mit alkoholischem Eisenchlorid erhält man eine blaugrüne Färbung.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali gelangt man zu der bei 161—162° schmelzenden Carbonsäure.

5-Thiotolen-3-phenylhydrazido-4-carbonsäureester (Formel VI).

Erhitzt man molekulare Mengen 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester und Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt das Gemisch beim Erkalten größtenteils. Die feste Substanz wird mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen; sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 109° schmelzen.

0.1883 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 759 mm).

C₁₄H₁₆O₂SN₂. Ber. N 10.14. Gef. N 10.27.

Erwärmt man den Körper mit verdünnter Essigsäure, so wandelt er sich in die folgende Substanz um.

3-Indol-5-thiotolen-4-carbonsäureester (Formel VII).

5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester wird mit der 10-fachen Menge 50-prozentiger Essigsäure und überschüssigem Phenylhydrazin so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis aus der klaren Lösung das Reaktionsprodukt als gelber, krystallinischer Niederschlag ausfällt.

Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Prismen, die bei 171—172° schmelzen.

0.1761 g Sbst.: 0.4191 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.1774 g Sbst.: 0.1668 g BaSO₄. — 0.2035 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 753 mm).

C₁₄H₁₃O₂NS. Ber. C 64.85, H 5.02, S 12.35, N 5.40.

Gef. » 64.91, » 5.08, » 12.92, » 5.67.

Der Körper ist in Alkohol und Eisessig schwer, in Äther kaum und in Wasser nicht löslich. Die Substanz gibt, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auf Zusatz von Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird der Ester zu der entsprechenden Carbonsäure verseift. Nach dem Eindampfen und Zusatz von Wasser fällt sie beim Ansäuern als farbloser Niederschlag aus. Sie scheidet sich aus Alkohol auf Zugabe von Wasser in kleinen Nadeln ab, die sich bei 275—276° zersetzen.

0.1773 g Sbst.: 0.4041 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 9.20 ccm N (22.5°, 764 mm).

C₁₂H₁₉O₂SN. Ber. C 62.33, H 3.89, N 6.06.

Gef. » 62.16, » 4.04, » 6.15.

Die Säure ist in Alkohol und Äther leicht, in Eisessig schwer, in Wasser nicht löslich.

Sie entsteht auch aus der 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäure, wenn man diese mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt.

3-Indol-5-thiotolen (Formel VIII).

Wird die eben beschriebene Säure mit Kalk fein zerrieben, trocken destilliert, so geht ein gelbbraun gefärbtes Öl von widrigem Geruch über, das allmählich erstarrt. Die feste Substanz wurde scharf abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen. Sie krystallisiert aus Alkohol in fast farblosen, zusammengewachsenen Nadelchen, die bei 154—155° schmelzen.

0.1082 g Sbst.: 0.2811 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.1367 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 740 mm).

C₁₁H₉SN. Ber. C 70.59, H 4.81, N 7.49.

Gef. » 70.85, » 5.01, » 7.65.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Solvenzien, außer Petroläther leicht löslich, nicht in Wasser. Beim Liegen an der Luft verändert sie sich bald. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt sie schwach rot.

N-Nitroso-3-indol-5-thiotolen.

Versetzt man eine Eisessiglösung des Indols mit der nötigen Menge Natriumnitrit, so fällt das Nitrosoderivat aus. Es krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 84–85° schmelzen.

0.1220 g Sbst.: 14.10 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{11}H_9OSN_2$. Ber. N 12.96. Gef. N 13.02.

3-Amino-5-thiotolen-4-carbonsäure-äthylester (Formel IX).

5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester wird in Portionen von je 1 g (bei Verarbeitung größerer Mengen verringert sich die Ausbeute) mit der 10-fachen Menge Ammoniumacetat in weiten Reagensgläsern über freier Flamme bis zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten ist das anfangs in der Flüssigkeit suspendierte Öl verschwunden und eine klare Lösung entstanden; die Reaktion ist dann beendet. Nach dem Erkalten fällt auf Zusatz von verdünnter Natronlauge ein Öl aus, das beim Abkühlen fest wird. Die Masse wird abgesaugt und zur Isolierung des Amins mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Macht man die Lösung alkalisch, so scheidet es sich als bräunlich gefärbtes Öl ab, das beim Abkühlen erstarrt. Aus wenig Alkohol krystallisiert die Substanz bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in farblosen Blättern, die bei 47° schmelzen. Ausbeute etwa 50%.

0.1801 g Sbst.: 0.3425 g CO_2 , 0.0973 g H_2O . — 0.1385 g Sbst.: 9.30 ccm N (21°, 748 mm).

$C_8H_{11}O_2SN$. Ber. C 51.89, H 5.94, N 7.56.

Gef. » 51.90, » 6.05, » 7.66.

Der Aminoester löst sich in organischen Solvenzien außer Petroläther leicht, nicht in Wasser. Mit Platinchlorid bildet er ein Doppelsalz, das in gelben Nadeln vom Schmp. 188–189° krystallisiert. An der Luft zersetzt sich die Substanz allmählich unter Braunfärbung.

Bei dem Versuch, den Ester in salzsaurer Lösung zu diazotieren, entstand sofort ein rotbrauner Niederschlag, dessen Analysen annähernd auf die Formel $C_{16}H_{21}N_5S_2O_8$ paßten, so daß die Substanz aus 2 Mol. Ester und 3 Mol. HNO_2 unter Austritt von 2 Mol. H_2O gebildet wäre, indes war ihre Einheitlichkeit nicht sicher.

Bringt man den Aminoester in salzsaurer Lösung mit einer Diazobenzolchloridlösung zusammen, so fällt nach kurzer Zeit ein dunkelrotes Produkt aus, das nach Zugabe von Natriumacetat abgesaugt, getrocknet und mit Äther gewaschen wurde. Es schmolz dann bei 145–146°. Die Einheitlichkeit der Substanz ist jedoch noch zweifelhaft, da die Analysen keine passenden Zahlen ergaben.

3.3'-Imino-bis-5.5'-thiotolen-4.4'-dicarbonsäureester
(Formel X).

Die Iminoverbindung gewinnt man als Nebenprodukt bei der Darstellung des oben beschriebenen Aminoesters. Beim Behandeln des

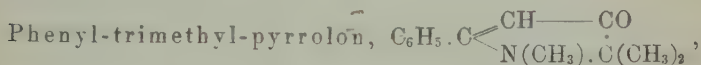
71. E. Immendörfer: Einwirkung von Acylamino-säurechloriden auf Natrium-malonester. IV.¹⁾

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. März 1915.)

Kondensation alkylierter Hippuryl-malonester zu Pyrrolon-Derivaten.

Vor kurzer Zeit ist gezeigt worden, daß der aus Trimethylhippurylchlorid, $C_6H_5.CO.N(CH_3).C(CH_3)_2.COCl$, und Natrium-malonester erhältliche Trimethylhippuryl-malonester, $C_6H_5.CO.N(CH_3).C(CH_3)_2.CH(CO_2R)_2$, beim Kochen mit Jodwasserstoff nicht lediglich verseift und gespalten, sondern gleichzeitig zu



kondensiert wird.

Es schien der Mühe wert, zu prüfen, ob eine ähnliche Umsetzung zu erreichen wäre bei entsprechenden Verbindungen, welche statt des Phenyls ein Tolyl oder statt eines Methyls oder mehrerer Methyl- andere Alkyle enthalten.

Es wurden deshalb auf dem vorgezeichneten Wege folgende alkylierten Hippuryl-malonester dargestellt:

1. $C_6H_5.CO.N(CH_3).C(C_2H_5)_2.CH(CO_2CH_3)_2$,
2. $C_6H_5.CO.N(CH_3).C(C_2H_5)(CH_3).CH(CO_2CH_3)_2$,
3. $C_6H_5.CO.N(C_2H_5).C(CH_3)_2.CH(CO_2CH_3)_2$,
4. $p\text{-}C_7H_7.CO.N(CH_3).C(CH_3)_2.CH(CO_2CH_3)_2$,
5. $m\text{-}C_7H_7.CO.N(CH_3).C(CH_3)_2.CH(CO_2CH_3)_2$.

Es ergab sich, daß alle 5 Verbindungen zu Pyrrolonen kondensiert werden, allerdings mit verschiedener Ausbeute: besonders gering ist sie bei der Diäthylverbindung (1), welche mindestens zur Hälfte unter Bildung von *N*-Methyl-*C*-diäthyl-glycin abgebaut wird.

In allen Fällen traten kleine Mengen gelber, zwiebelähnlich riechender Nebenprodukte auf.

Im Folgenden gebe ich immer zunächst eine kurze Beschreibung des benutzten Glycinnitrils, dann dessen Acylierung und Verseifung zur substituierten Hippursäure, deren Chlorierung und Umsetzung mit Natrium-malonester und schließlich die Kondensation des alkylierten Hippuryl-malonesters zum Pyrrolonderivat.

¹⁾ Vergl. S. Gabriel, B. 46, 1319 [1913]; 47, 2922 [1914]; E. Pfähler, B. 46, 1702 [1913].

I. *N*-Methyl-*C*-diäthyl-glycinnitril, $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CN})$.

25 g Cyankalium und 25 g Methylamin-chlorhydrat in je 50 ccm Wasser wurden mit 60 ccm Diäthylketon versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Nach 3-stündigem Schütteln wurde das obenauf schwimmende Öl abgehoben, mit Kali getrocknet, fraktioniert und dabei 34 g der zwischen 165° und 167° bei 765 mm siedenden Base erhalten.

0.1972 g Sbst.: 0.4791 g CO_2 , 0.2008 g H_2O . — 0.2425 g Sbst.: 46.6 ccm N (20° , 764 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2$ Ber. C 66.67, H 11.11, N 22.22.

Gef. » 66.33, » 11.41, » 22.18.

Sie riecht campher-ähnlich, erregt leicht Kopfschmerz und ist in Wasser sehr schwer löslich mit stark alkalischer Reaktion.

Das sehr schwer lösliche, citronengelbe Pikrat bildet lange Nadeln, die sich bei 98° zersetzen.

0.0881 g Sbst.: 0.1411 g CO_2 , 0.0391 g H_2O . — 0.1531 g Sbst.: 26.3 ccm N (18.5° , 757 mm).

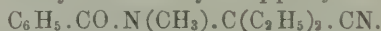
$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_7$. Ber. C 43.94, H 4.83, N 19.72.

Gef. » 43.68, » 4.96, » 19.74.

Das Platinsalz ist leicht löslich; ein schwer lösliches Goldsalz tritt in rechteckigen, meist quadratischen Tafeln auf. Das Chlorhydrat fällt aus Alkohol durch Äther in Krystallen vom Schmp. $76-77\frac{1}{2}^\circ$ aus.

0.1727 g Sbst.: 0.1519 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ Ber. Cl 21.85. Gef. Cl 21.76.

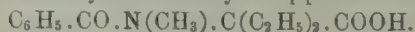
N-Methyl-*C*-diäthyl-hippurynitril,

13 g *N*-Methyl-*C*-diäthyl-glycinnitril wurden unter Eiskühlung allmählich mit 14 ccm Benzoylchlorid versetzt, die bald krystallisierte Masse mit einer Lösung von 40 g Kaliumbicarbonat in 160 ccm Wasser 3 Stunden geschüttelt, abgesaugt, zerrieben und ausgewaschen. Ausbeute roh 21 g. Aus 50 ccm Alkohol schießt das Produkt in großen, sechseckigen Platten vom Schmp. $112-112\frac{1}{2}^\circ$ an.

0.1394 g Sbst.: 0.3720 g CO_2 , 0.0995 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 73.04, H 7.83.

Gef. » 72.78, » 7.99.

N-Methyl-*C*-diäthyl-hippursäure,

10 g Nitril wurden fein pulverisiert und portionsweise innerhalb etwa einer Stunde in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Turbinieren und sorgfältiger Eiskühlung eingetragen und nach vollstän-

diger Lösung auf Eis gegossen. Die Fällung (10 g) gibt aus Benzol oder Essigester umkrystallisiert lange Nadeln vom Schmp. 186° oder langgestreckte sechseckige Platten.

0.1608 g Sbst.: 0.3990 g CO₂, 0.1130 g H₂O.

C₁₄H₁₉O₃N. Ber. C 67.47, H 7.62.

Gef. » 67.50, » 7.86.

Sie liefert beim Kochen mit der zehnfachen Menge 20-proz. Salzsäure

N-Methyl-*C*-diäthyl-glycin, CH₃.NH.C(C₂H₅)₂(COOH), das als Chlorhydrat aus absolutem Alkohol in rhombischen Tafeln und schief abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 246—247° anschießt.

0.2474 g Sbst.: 0.1951 g AgCl.

C₇H₁₆O₂NCl. Ber. Cl 19.56, Gef. Cl 19.51.

Die aus dem Chlorhydrat mit Silberoxyd wie üblich isolierte Aminosäure erinnert durch ihre Eigenschaft, nicht zu schmelzen sondern in voluminösen Flocken zu sublimieren, an andre Aminosäuren. Sie bildet kein Kupfersalz. Aus 50 Thn. Alkohol schießt sie in langen, gestreiften Prismen an.

0.1445 g Sbst.: 0.3050 g CO₂, 0.1383 g H₂O. — 0.1714 g Sbst.: 0.3631 g CO₂, 0.1588 g H₂O.

C₇H₁₅NO₂. Ber. C 57.93, H 10.37.

Gef. » 57.57, 57.54, » 10.71, 10.36.

1 g Säure wurde mit 2 cem reinem¹⁾ Thionylchlorid 3 Stunden erwärmt und das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Der gelbe, harzige Rückstand, der sich in Äther, Benzol, Ligroin nicht löst, besteht aus dem gewünschten Chlorid, denn mit Methylalkohol aufgeköcht, gab er ein Produkt, das aus Petroläther in bei 89—91° schmelzenden Nadeln anschoß und sich erwies als:

Methyl-diäthyl-hippuryl-methylester,

C₆H₅.CO.N(CH₃).C(C₂H₅)₂(COOCH₃).

0.1397 g Sbst.: 0.3485 g CO₂, 0.0991 g H₂O.

C₁₅H₂₁O₃N. Ber. C 68.44, H 7.98.

Gef. » 68.04, » 7.94.

N-Methyl-*C*-diäthyl-hippurylmalon-dimethylester,

C₆H₅.CO.N(CH₃).C(C₂H₅)₂.CO.CH(COOCH₃)₂,

entsteht, wenn man das obige Chlorid (aus 5 g Säure) im doppelten Volumen malonsauren Methyls löst und in einen Brei von Natrium-

¹⁾ C. 1913, I, 2117.

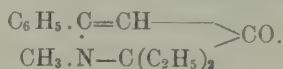
malonester (0.84 g Natrium, 100 ccm Benzol, 16 ccm malonsaures Methyl) gießt. Das Gemisch wurde über Nacht bei 38° geschüttelt. Am andern Tag war ein homogener, dünner, gelblicher Brei entstanden. Dieser wurde mit Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige Lösung filtriert und solange mit verdünnter Salzsäure versetzt, als sich ein Öl abschied; mit Eis gekühlt, erstarrte es nach einiger Zeit. Zur Entfernung unveränderter Säure wurde Ammoniak im Überschuß zugegeben. Beim Absaugen blieben 2 1/2 g eines Körpers zurück, der nach dem Trocknen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd aus Ligroin in körnigen Krystallen anschoß; sie schmelzen bei 106—108°, sintern von 102° an. Beim Erhitzen der Verbindung mit Wasser oder feuchten Lösungsmitteln spaltet sich die Methyl-diäthyl-hippursäure wieder ab.

0.1086 g Subst.: 0.2498 g CO₂, 0.0703 g H₂O.

C₁₉H₂₅NO₆. Ber. C 62.77, H 6.94.

Gef. » 62.73, » 7.24.

1-Methyl-2-diäthyl-5-phenyl-pyrrolon,



1 g Methyl-diäthyl-hippuryl-malonester wurden in 3 ccm farblose, eiskalte Jodwasserstoffsäure eingetragen, sehr vorsichtig erwärmt, wobei sehr bald unter Kohlensäureabgabe Lösung eintrat, und zum Schluß 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich vorwiegend Benzoesäure aus, vermischt mit Spuren des schwerlöslichen Jodhydrats einer Base. Es wurde über Pulvergaze abgesaugt (Filtrat A), der gesamte Niederschlag in wenig heißem Wasser gelöst und mit überschüssiger starker Kalilauge versetzt. Es scheidet sich ein bald krystallisierendes Öl aus, das mit Äther ausgezogen beim Eindampfen weiße, blättrige Krystalle vom Schnmp. 138° liefert. Das Chlorhydrat der Base bildet mit Natriumpikrat ein schwer lösliches Pikrat, das unscharf bei 152° schmilzt, ein schwer lösliches Gold- und Platinsalz.

9.09 mg Subst.: 0.472 ccm N (15°, 762 mm).

C₁₅H₁₉NO. Ber. N 6.11. Gef. N 6.13.

Im Filtrat A ist N-Methyl-C-diäthyl-glycin nachzuweisen.

II. N-Methyl-C-methyl-äthyl-glycinnitril,



wird aus 6 g Cyankalium und 5 g Methylamin-chlorhydrat in je 15 ccm Wasser mit 12 ccm Methyl-äthyl-keton bei 40° gewonnen. Aufarbeitung

wie beim Methyl-diäthyl-glycinnitril. Bei 149—154° und 759 mm gehen 7 g einer farblosen Base über.

2.6937 g Base in 20 ccm Wasser verbrauchten 23.73 ccm *n*-Salzsäure, entsprechend 12.33 % Aminostickstoff, berechnet für $C_6H_{12}N_2$: 12.50 %.

Die Base löst sich erheblich leichter in Wasser als der entsprechende *C*-Diäthylkörper.

Das hygroskopische Chlorhydrat bildet mit Natriumpikrat ein schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 88—89° unter Zersetzung, ferner ein schwer lösliches goldbraunes Platinsalz in sechs-eitigen Platten, das sich bei 235° schwarz färbt, und ein gelbes, schwer lösliches Goldsalz in Schuppen.

N-Methyl-*C*-methyl-äthyl-hippurylnitril,
 $C_6H_5.CO.N(CH_3).C(CH_3)(C_2H_5).CN.$

11.2 g Dimethyl-äthyl-glycinnitril wurden unter Eiskühlung und Umschwenken mit 13 ccm Benzoylchlorid versetzt und mit 12 g calcinierter Soda verrieben, worauf Krystallisation eintrat. Es wurden, ebenfalls unter Eiskühlung, langsam 30 ccm Wasser zugegeben, 3 Stunden geschüttelt und filtriert. Rohausbeute 21 g. Aus der 1½—2-fachen Menge Alkohol wurde der Körper in Platten vom Schmp. 81—82° erhalten.

0.2077 g Sbst.: 0.5492 g CO_2 , 0.1324 g H_2O .

$C_{13}H_{16}N_2O$. Ber. C 72.22, H 7.41.

Gef. » 72.11, » 7.13.

N-Methyl-*C*-methyl-äthyl-hippursäure,
 $C_6H_5.CO.N(CH_3).C(C_2H_5)(CH_3).COOH.$

Die Verseifung geschah wie bei der Methyl-diäthyl-hippursäure (s. oben) mit konzentrierter Schwefelsäure. Rohausbeute rund 90 % der Theorie. Aus der 16-fachen Menge Benzol wurden Nadeln vom Schmp. 164—165° erhalten.

0.1806 g Sbst.: 0.4361 g CO_2 , 0.1215 g H_2O .

$C_{13}H_{17}NO_3$. Ber. C 66.38, H 7.23.

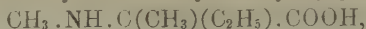
Gef. » 65.86, » 7.53.

Das wie zuvor erhaltene Chlorid der Säure bildet einen gelblichen krystallinischen Körper; durch Kochen mit Methylalkohol liefert es den Methylester $C_{14}H_{19}NO_3$, der aus Ligroin in zackigen Blättchen vom Schmp. 85—87° anschießt.

0.1778 g Sbst.: 0.4400 g CO_2 , 0.1276 g H_2O .

$C_{14}H_{19}NO_3$. Ber. C 67.47, H 7.69.

Gef. » 67.49, » 8.03.

N-Methyl-*C*-methyl-äthyl-glycin,

aus der entsprechenden Hippursäure durch Kochen mit 20-prozentiger Salzsäure erhalten, sublimiert voluminös, ohne vorher zu schmelzen; aus absolutem Alkohol schießt sie in rechteckigen Platten an.

0.1640 g Sbst.: 0.3287 g CO₂, 0.1504 g H₂O.

C₆H₁₃NO₂. Ber. C 54.96, H 9.92.

Gef. » 54.66, » 10.26.

Ihr Chlorhydrat fällt aus Alkohol mit Äther in derben Prismen vom Schmp. 203—204° unter Zersetzung.

0.2143 g Sbst.: 0.1835 g AgCl.

C₆H₁₄NO₂Cl. Ber. Cl 21.20. Gef. Cl 21.18.

N-Methyl-*C*-methyl-äthyl-hippuryl-malonsäure-dimethylester, C₆H₅·CO·N(CH₃)·C(CH₃)(C₂H₅)·CO·CH(CO₂CH₃)₂.

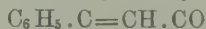
5 g rohes Säurechlorid wurden in eine benzolische Aufschlammung von Natriummalonester (1.4 g Natrium, 75 ccm Benzol, 12 ccm Malonester) eingetragen und über Nacht bei 38° geschüttelt, dann mit Wasser ausgezogen, der Auszug angesäuert und das ausgeschiedene gelbbraune Öl wiederholt mit Ammoniak gewaschen, worauf es krystallisierte. Die Ausbeute betrug nur 1.2 g. Aus viel Ligroin schießt der Körper in rhombischen Platten an, die bei 116—118°, langsam erhitzt bereits bei 112° schmelzen.

0.1967 g Sbst.: 0.4470 g CO₂, 0.1246 g H₂O.

C₁₈H₂₃NO₆. Ber. C 61.86, H 6.64.

Gef. » 61.98, » 7.09.

1-Methyl-2-methyl-äthyl-5-phenyl-pyrrolon,



0.7 g reiner Dimethyl-äthyl-hippuryl-malonester werden in 2 ccm farblose, mit Eis abgekühlte Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.7) eingetragen, gelinde angewärmt und dann 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich allmählich das Jodhydrat der Base aus, das man auf Ton streicht. Das mit starker Kalilauge abgeschiedene Öl erstarrt allmählich. Das Produkt wurde auf Ton gebracht und mit Äther ausgezogen und krystallisierte aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 91.5—93°. Ausbeute 0.12 g. Die Base ist schwer wasserlöslich und fällt aus Wasser beim Erwärmen milchig aus; sie bildet ein leicht lösliches Chlorhydrat, schwer löslich sind Jodhydrat (flache Nadeln), Pikrat (Nadeln) und Goldsalz.

0.0612 g Sbst.: 0.1761 g CO₂, 0.0442 g H₂O.

C₁₄H₁₇NO. Ber. C 78.14, H 7.91.

Gef. » 78.48, » 8.08.

III. *N*-Äthyl-*C*-dimethyl-glycinnitril, C₂H₅.NH.C(CH₃)₂.CN.

25 g Äthylamin-chlorhydrat und 25 g Cyankalium in 100 ccm Wasser wurden 3 Stunden mit 40 ccm Aceton geschüttelt. Das freiwillig abgeschiedene Öl ergab fraktioniert die bei 143–144° und 761 mm siedende Base (28.5 g). Sie bildet ein hygroskopisches Chlorhydrat in Prismen vom Schmp. 109–110.5°, ein sehr schwer lösliches Pikrat in spitzen Nadeln, das sich bei 158° dunkel färbt und bei 166–168° schmilzt, ein schwer lösliches Platinsalz in sechsseitigen Platten und ein leicht lösliches Goldsalz in zackigen Nadeln.

1.9270 g Sbst.: 17.07 ccm *n*. HCl. Ber. für C₆H₁₂N₂ 17.21.

N-Äthyl-*C*-dimethyl-hippurynitril,

C₆H₅.CO.N(C₂H₅).C(CH₃)₂(CN).

In 12 ccm Benzoylchlorid trägt man unter Eiskühlung allmählich 11.2 g Base ein. Das nach längerem Stehen erstarrte Gemisch wurde mit 15 g Kaliumbicarbonat verrieben, mit etwa 100 g Eisstückchen zugesetzt und unter guter Kühlung geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die Krystalle (12 g) wurden abgesaugt. Durch wiederholte Behandlung des Filtrats mit Benzoylchlorid und Kaliumbicarbonat konnten noch etwa 5 g gewonnen werden. Schon bei langem Stehen mit Soda tritt teilweise Verseifung und Rotfärbung ein, beim Kochen außerdem Abspaltung von Benzoesäure. Aus wenig Alkohol krystallisiert der Körper in großen rhombischen Platten vom Schmp. 76–78°. Es siedet unter geringer Zersetzung gegen 275°.

0.1971 g Sbst.: 0.5228 g CO₂, 0.1314 g H₂O.

C₁₃H₁₆ON₂. Ber. C 72.22, H 7.41.

Gef. » 72.34, » 7.46.

Aus dem Nitril entsteht durch Behandlung mit 5 Tln. Schwefelsäure (wie oben)

N-Äthyl-*C*-dimethyl-hippursäure,

C₆H₅.CO.N(C₂H₅).C(CH₃)₂.COOH,

neben etwas Benzoesäure. Die neue Säure wird aus Essigester in schief abgeschnittenen vierseitigen Prismen und rhombischen Platten vom Schmp. 161.5–162° erhalten.

0.1691 g Sbst.: 0.4140 g CO₂, 0.1114 g H₂O.

C₁₃H₁₇NO₃. Ber. C 66.38, H 7.23.

Gef. » 66.77, » 7.37.

N-Äthyl-*C*-dimethyl-glycin, $C_2H_5.NH.C(CH_3)_2.COOH$, aus der entsprechenden Hippursäure mit kochender Salzsäure bereitet, liefert ein Chlorhydrat, das aus Alkohol mit Äther ausgefällt kurze Prismen vom Schmp. $249-251^\circ$ (unter Zersetzung) bildet.

0.2791 g Sbst.: 0.2441 g AgCl.

$C_6H_{14}NO_2Cl$. Ber Cl 21.19. Gef. Cl 21.64.

Das *N*-Äthyl-*C*-dimethyl-glycin selber wird aus Eisessig mit Alkohol in langen Prismen ausgefällt. Es sublimiert, ohne zu schmelzen.

0.1590 g Sbst.: 0.3201 g CO_2 , 0.1367 g H_2O .

$C_6H_{13}O_2N$. Ber. C 54.96, H 9.92.

Gef. » 54.91, » 9.60.

Das wie vorher mittels Thionylchlorids bereitete Säurechlorid, ein gelblicher krystallisierter Körper, läßt sich durch Pulverisieren unter Acetylchlorid, worin sich die Verunreinigungen lösen, Absaugen und Auswaschen mit Petroläther in schneeweißen Krystallen erhalten, die höher als 145° schmelzen und mit Methylalkohol Nadeln vom Schmp. 68° offenbar den Methylester, $C_6H_5.CO.N(C_2H_5).C(CH_3)_2.COOCH_3$, ergeben.

N-Äthyl-*C*-dimethyl-hippuryl-malonester,
 $C_6H_5.CO.N(C_2H_5).C(CH_3)_2.CO.CH(CO_2CH_3)_2$.

Man verwandelt 3.6 g Äthyl-dimethyl-hippursäure ins Chlorid, reinigt es wie zuvor angegeben, trägt es in eine benzolische Aufschlammung von Natriummalonester (0.7 g Natrium, 6 ccm malonsaures Methyl, 40 ccm Benzol) ein und schüttelt das Gemisch über Nacht bei 38° . Dann wird mit Wasser ausgezogen und die wäßrige Lösung angesäuert. Das ausfallende Öl krystallisiert bald. Eigentümlicherweise löst sich das erhaltene gelbe Produkt partiell in Ammoniak, jedoch verliert auch der ammoniaklösliche Anteil seine Ammoniaklöslichkeit beim Umkrystallisieren aus viel Ligroin. Der fast farblose Körper schmilzt bei $111-113^\circ$; das aus dem vorübergehend ammoniak-löslichen Anteil gewonnene Produkt etwa 10° niedriger, ein Gemisch beider bei 107° , so daß zweifellos Identität vorliegt.

0.1308 g Sbst.: 0.2965 g CO_2 , 0.0789 g H_2O .

$C_{18}H_{23}NO_6$. Ber. C 61.86, H 6.64.

Gef. » 61.82, » 6.75.

1-Äthyl-2-dimethyl-5-phenyl-pyrrolon,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C=CH \\ | \quad \diagup CO \\ C_2H_5.N-C(CH_3)_2 \end{array}$$

entsteht wie seine Homologen durch Kochen des entsprechenden Hippuryl-malonesters mit Jodwasserstoffsäure. Das Jodhydrat schmolz

nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 170° , färbte sich aber rasch gelb. Das schwer lösliche Pikrat, $C_{14}H_{17}NO, C_6H_3N_3O_7$, bildete feine Nadeln vom Schmp. $145-146^{\circ}$.

0.1539 g Sbst.: 0.3053 g CO_2 , 0.0665 g H_2O .

$C_{20}H_{20}O_8N_4$. Ber. C 54.05, H 4.50.

Gef. » 54.10, » 4.83.

Das Pyrrolon selber wurde als allmählich erstarrendes Öl erhalten, das aus Ligroin in derben vierkantigen Prismen vom Schmp. 50° anschoß. Aus Materialmangel mußte ich mich auf die Analyse des Pikrats beschränken.

IV. *p-N-gem.* Tetramethyl-hippurynitril,



9 g *p*-Toluylchlorid wurden mit 6 g Trimethyl-glycinnitril, $CH_3.NH.C(CH_3)_2.CN^1)$, versetzt, und als die Masse nach dem Abkühlen in Eis erstarrte, 6 g Natriumbicarbonat und Wasser unter Kühlung zugegeben und 2 Stunden geschüttelt, dann filtriert und gut mit Ammoniak ausgewaschen. Aus wenig Alkohol schoß das Produkt (10 g) in Platten und Prismen vom Schmp. 133° an.

0.1896 g Sbst.: 0.5002 g CO_2 , 0.1268 g H_2O .

$C_{13}H_{16}ON_2$. Ber. C 72.22, H 7.41.

Gef. » 71.95, » 7.48.

Es geht durch Schwefelsäure (Verfahren s. vorher) in

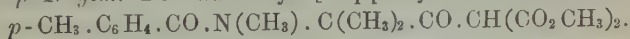
p-N-gem.-Tetramethyl-hippursäure,



über und schießt aus Alkohol in rhombischen Platten vom Schmp. 205° an.

0.2841 g Sbst. $C_{13}H_{17}NO_3$ verbrauchten bis zur Lösung 12.10 ccm $\frac{1}{10}n-NaOH$, berechnet 12.09 ccm.

p-N-gem.-Tetramethyl-[hippuryl-malonester],



Die Tetramethyl-hippursäure wurde mit Thionylchlorid ins Chlorid verwandelt und dieses aus der etwa achtfachen Menge Acetylchlorid umkrystallisiert, wobei sehr viel Substanz verloren geht. Aus etwa 2 g Chlorid wurden mit Natrium-malonester (0.9 g Natrium, 8 ccm Malonester, 50 ccm Benzol) 0.6 g Tetramethyl-[hippuryl-malonester] erhalten. Die Isolierung erfolgte wie in den früheren Fällen

¹⁾ = α -Methylamino-isobutyronitril, S. Gabriel, B. 47, 2923 [1914].

durch Ausziehen des Natriumsalzes mit Wasser, Ansäuern, Filtrieren und Waschen mit Ammoniak. Aus 40 ccm Ligroin schoß die Substanz (0.3 g) in gelblichen, meist viereckigen Platten vom Schmp. 98—103° an.

0.1324 g Subst.: 0.3022 g CO₂, 0.0832 g H₂O.

C₁₈H₂₃NO₆. Ber. C 61.89, H 6.64.

Gef. » 62.25, » 7.03.

Mit 2 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure gekocht geht die Substanz (0.3 g) in



über. Beim Abkühlen schied es sich als schwer lösliches Jodhydrat aus. Die freie Base stellt Platten vom Schmp. 125° dar. Wegen der geringen Menge des verfügbaren Materials wurde es als Pikrat, C₁₄H₁₇NO, C₆H₃N₃O₇, analysiert. Dieses schmilzt zwischen 134¹/₂ und 136°.

0.1191 g Subst.: 0.2376 g CO₂, 0.0497 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₈N₄. Ber. C 54.05, H 4.54.

Gef. » 54.41, » 4.67.

Das Gold- und Platinsalz sind sehr schwer, das Chlorhydrat schwer löslich.

V. *m-N-gem.-Tetramethyl-hippurylnitril*,



wurde aus 14 g *m*-Tolylchlorid, 8.5 g Trimethyl-glycinnitril und 15 g Kaliumcarbonat wie die *para*-Verbindung erhalten (12 g). Aus heißem Alkohol schoß es in Platten vom Schmp. 86° an.

0.1526 g Subst.: 0.4018 g CO₂, 0.1039 g H₂O.

C₁₃H₁₆ON₂. Ber. C 72.22, H 7.41.

Gef. » 71.81, » 7.62.

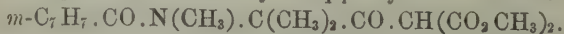
Es wird durch Schwefelsäure verseift zu

m-N-gem.-Tetramethyl-hippursäure,

die aus Essigester oder Alkohol in Krystallen vom Schmp. 169° anschießt.

0.2492 g brauchten zur Lösung 10.70 ccm ¹/₁₀*n*-NaOH, berechnet für C₁₃H₁₇O₃N: 10.60 ccm.

m-N-gem.-Tetramethyl-hippuryl-malonester,



6.7 g der Säure werden ins Chlorid (dickflüssiges Öl) verwandelt und dieses mit einem Brei von Natrium-malonester (1.4 g Natrium, 12 ccm

Malonester, 75 ccm Benzol) 4 Tage bei 38° geschüttelt. Ausbeute 1.5 g Rohprodukt. Aus viel Ligroin schießt der Ester in langen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 112—114° an.

0.0999 g Subst.: 0.2270 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

C₁₈H₂₃NO₆. Ber. C 61.89, H 6.64.

Gef. » 61.97, » 7.07.

Es gibt mit Jodwasserstoffsäure gekocht

m-Tolyl-trimethyl-pyrrolon,

zunächst als Öl, das beim Anreiben mit Ligroin erstarrt und aus Ligroin in dünnen Plättchen vom Schmp. 83° anschießt. Sein Pikrat, C₁₄H₁₇NO, C₆H₃N₃O₇, bildet feine Nadeln vom Schmp. 154°.

9.21 mg Subst.: 0.972 ccm N (17°, 762 mm).

C₇₀H₂₀N₄O₈. Ber. N 12.07. Gef. N 12.37.

Das Jodhydrat und Chloroplatinat sind sehr schwer, das Goldsalz schwer, das Chlorhydrat leicht löslich.

Anhang.

In der Absicht, α -Amino-ketone der allgemeinen Formel:



darzustellen, und zwar unter Anlehnung an die von S. Gabriel angegebene Reaktion¹⁾, welche darin besteht, daß man Phthalimido-isobutyryl-natriummalonester mit Jodmethyl umsetzt und das Produkt spaltet, wandte ich Jodäthyl statt des Jodmethyls an, um zunächst das höhere Glied NH₂·C(CH₃)₂·CO·CH₂·CH₂·CH₃ zu gewinnen.

Zu dem Zwecke kochte ich 1 g obigen Natriumsalzes mit 1 ccm Jodäthyl und 5 ccm Aceton unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Als nach 7 Stunden die alkalische Reaktion noch nicht verschwunden war, wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Das zurückgebliebene gelbe Öl erstarrte beim Anreiben mit Alkohol und war Benzoylen-dimethyl-pyrrolon-carbonester, C₆H₄ < $\begin{matrix} \text{C} = & \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ & | \\ & \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \end{matrix}$ vom Schmp. 176°²⁾.

Die weitere Untersuchung ergab, daß das angewandte Natriumsalz schon für sich beim Kochen mit Wasser größtenteils in das genannte Pyrrolon übergeht.

Ich wiederholte nun den Versuch mit der Abänderung, daß zum Schluß das Aceton und überschüssige Jodäthyl nicht mit Dampf

¹⁾ B. 46, 1343 [1913].

²⁾ B. 44, 70 [1911].

abgeblasen, sondern im Vakuum verdunstet wurde, doch resultierte wieder derselbe Körper.

Die Vermutung lag nahe, daß der Reaktionsverlauf auf Spuren von Feuchtigkeit im Aceton oder Jodäthyl zurückzuführen wäre. Deshalb wurden die sorgfältig getrockneten Komponenten im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Produkt zeigte immer noch alkalische Reaktion, die ungefähr $\frac{2}{5}$ des Natriums entsprach, und es war reichlich das Pyrrolon entstanden¹⁾.

Um festzustellen, ob das Aceton oder das Jodäthyl den Ringschluß bewirke, wurde das Natriumsalz einmal mit Aceton, das andere Mal mit Jodäthyl eingeschlossen. Nach einer halben Stunde waren in beiden Fällen bei 100° nur Spuren verändert und nicht mehr in Wasser löslich, nach 6 Stunden war fast vollständige Umwandlung in das Pyrrolon eingetreten.

Es ist also festgestellt, daß das Natriumsalz des Phthalimido-isobutyryl-malonesters beim Kochen mit Wasser sofort, beim Erhitzen mit Aceton oder Jodäthyl allmählich in das Pyrrolonderivat übergeht, und, vermutlich infolge sterischer Hinderung, auf Jodäthyl nicht oder nur sehr schwer reagiert. Der Ersatz des Natriums durch Methyl geht dagegen in Acetonlösung sehr leicht vor sich: Ist das Methyl einmal eingetreten, so wird, wie sich aus der Formel leicht ersehen läßt, die Pyrrolon-Ringbildung ausgeschlossen und damit ist das Produkt der langsamen Einwirkung des Acetons entzogen.

¹⁾ Zur Kontrolle wurde ein trocknes Gemisch von Jodmethyl, Aceton und Phthalimido-isobutyryl-natrium-malonsäureester im Rohr erhitzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde war die Alkalität verschwunden und es war Ersatz des Natriums durch Methyl eingetreten: Das Produkt schoß aus Alkohol in Platten vom Schmp. 133° an und seine Analyse stimmte auf Phthalimido-isobutyryl-methyl-malonester, $C_8H_4O_2:N.C(CH_3)_2.CO.C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$.

0.1546 g Subst.: 0.3496 g CO_2 , 0.0874 g H_2O .

$C_{20}H_{22}O_7N$. Ber. C 61.75, H 5.91.

Gef. » 61.70, » 6.33.

72. Wilhelm Wislicenus: Über 1.4-Di-biphenylen-butadien.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. März 1915.)

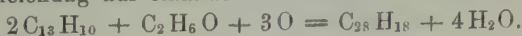
In Gemeinschaft mit Densch¹⁾ habe ich vor einiger Zeit einen gelbroten Kohlenwasserstoff beschrieben, der aus einer alkoholischen Fluorenlösung durch abwechselnde Zugabe von Natriumäthylat-Lösung und Ameisensäureester nach längerem Stehen entstanden war. Es wurde damals für wahrscheinlich gehalten, daß hier ein Methenyl-bis-fluoren:



vorlag, dessen Bildung aus Fluoren und Ameisensäureester leicht erklärlich schien. Die Elementaranalyse ergab Werte, die mit der Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{18}$ übereinstimmten; doch ist natürlich eine größere Anzahl von andern Kohlenwasserstoffen denkbar, deren Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff dem für die obige Formel berechneten sehr nahe kommt.

Bei der Fortführung der Ester-Kondensationen, bei denen Fluoren als Methenkomponente²⁾ diente, wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, daß das unverändert gebliebene Fluoren mit einem gelbroten bis intensiv roten Kohlenwasserstoff gemengt war, und es stellte sich heraus, daß dieser mit dem vermeintlichen »Methenyl-bis-fluoren« identisch war. So wurde er z. B. auch bei der Synthese des 9-Nitrofluorens³⁾ aus Äthylnitrat und Fluoren mittels Kaliumäthylatlösung beobachtet. Daraus ergibt sich, daß die Ester (Ameisensäureester oder Salpetersäureester usw.) bei der Bildung dieses farbigen Kohlenwasserstoffs unbeteiligt sind, und daß er lediglich einer Reaktion zwischen Fluoren und einer alkoholischen Lösung von Alkaliäthylat entstammt. In der Tat bildete er sich beim längeren Zusammenstehen dieser Substanzen stets; in guter Ausbeute aber nur dann, wenn reichlich Luft-Sauerstoff⁴⁾ einwirken konnte.

Er ist somit das Produkt gleichzeitiger Oxydation und Kondensation von Fluoren und Äthylalkohol, die im Sinne folgender Gleichung auf einander einwirken:



¹⁾ B. 35, 765 [1902].

²⁾ B. 35, 1755 [1902]; 41, 3334 [1908]; 42, 785 [1909]; 43, 2719 [1910].

³⁾ W. Wislicenus und Waldmüller, B. 41, 3340 [1908].

⁴⁾ Hierdurch findet auch die Angabe von F. Mayer (B. 46, 2582 [1913]) ihre Erklärung, der den farbigen Kohlenwasserstoff nicht erhalten konnte.

Natrium- oder Kaliumäthylat wirken dabei als Kondensationsmittel. Die Prozentzahlen für die neue Formel $C_{28}H_{18}$ sind von denen für $C_{27}H_{18}$ nur innerhalb der Fehlergrenzen einer gewöhnlichen Elementaranalyse verschieden.

Die weitere Untersuchung hat dann auch zur Aufklärung der Konstitution geführt. Der gebroten Kohlenwasserstoff ist:

1.4-Di-biphenylen-butadien,



Durch Reduktion konnte er in Di-bidiphenylen-buten (II.) und schließlich in Di-biphenylen-butan (III.) umgewandelt werden:



Dieser letzte Kohlenwasserstoff ist bereits bekannt und auf dem Wege einer völlig durchsichtigen Synthese aus Diphenylen-essigester und Äthylenbromid aufgebaut worden¹⁾.

Die auf die beiden Arten dargestellten Substanzen waren identisch.

Bei diesen Untersuchungen wurde ich nach einander von den Assistenten Dr. Funke, Dr. Liebold und Dr. Fehrle unterstützt, die ihre gering bemessene freie Zeit hierauf verwendeten. Ihr Anteil ist im Nachfolgenden jedesmal besonders erwähnt.

Das Di-biphenylen-butadien ist in letzter Zeit anscheinend auch von anderer Seite mehrfach erhalten worden, wenn auch immer nur in geringer Menge und ohne daß es gelungen wäre, seine Natur aufzuklären.

Pummerer und Dorfmueller²⁾ haben unter dem Namen »Dehydro-äthyliden-bis-fluoren« einen »gelben« Kohlenwasserstoff beschrieben, den sie aus Fluoren, Natriumäthylat und Bleioxyd in Pyridinlösung dargestellt haben. Die Ausbeute war nur sehr gering. Die Farbe wird auf S. 2387 wohl zutreffender als »orange« angegeben. Ein Vergleich der Eigenschaften läßt es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß das »Dehydro-äthyliden-bis-fluoren« nichts anderes als Di-biphenylen-butadien ist.

Auch die »rote« Substanz, welche Fr. Mayer³⁾ als Nebenprodukt »A« erhielt, als er unreines (d. h. mit Fluoren gemengtes) Äthyl-fluoren mit Bleioxyd erhitze, ist vermutlich Di-biphenylen-butadien.

¹⁾ W. Wislicenus und Mocker, B. 46, 2787 [1913].

²⁾ B. 46, 2386 [1913]. ³⁾ B. 46, 2579, 2582 [1913].

Fr. Mayer hat selbst schon auf die äußere Ähnlichkeit mit dem von Densch und mir (a. a. O.) beschriebenen Produkt aufmerksam gemacht.

Daß die Farbe als »rot« bezeichnet wird, braucht keine Zweifel an der Identität zu erregen. Der Kohlenwasserstoff ist, wie ich ausführen werde, oft ganz dunkelrot und wird erst bei sorgfältiger Reinigung gelbrot.

Endlich glaube ich auch, daß das »Dehydro-benzyliden-bis-fluoren«, das Stollé¹⁾ als Nebenprodukt bei der Synthese des 9-Benzoyl-fluorens beobachtet hat, nichts anderes als Di-biphenylen-butadien ist. Es konnte bei seinen Versuchen leicht entstehen, wenn der Luftsauerstoff Zutritt hatte. In der prozentischen Zusammensetzung ist zwischen beiden Formeln $C_{33}H_{22}$ von Stollé und $C_{28}H_{18}$ nur ein sehr geringer Unterschied, und Stollés Analyse läßt sich auch mit der letzteren vereinen.

Einwirkung von Kaliumäthylat-Lösung und Luft-Sauerstoff auf Fluoren.

20 g Fluoren wurden in ungefähr 200 g trocknen absoluten Äthers gelöst und mit einer Lösung von etwa 7 g Kalium in 50 g ganz absoluten Alkohols vermischt. Die Menge Kalium entspricht etwa $1\frac{1}{2}$ Atomen auf 1 Molekül Fluoren. Man kann auch mit weniger Kalium auskommen, doch wird die Ausbeute besser bei obigen Gewichtsverhältnissen. Die Flüssigkeit wird rasch gelb und im Verlaufe einiger Stunden immer dunkler braunrot. Beim Durchleiten von trockner, Kohlensäure-freier Luft oder von Sauerstoff tritt eine Aufhellung der Farbe bis auf rotgelb ein und gleichzeitig beginnt ein rotgelber Niederschlag sich abzusetzen. Unterbricht man die Luftbehandlung, so dunkelt die Lösung wieder nach, um sich bei abermaligem Durchleiten wieder aufzuhellen. Zumeist wurde so verfahren, daß die Lösung etwa alle Tage zweimal $\frac{1}{2}$ Stunde mit Luft behandelt wurde und in der Zwischenzeit, gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxyd geschützt, ruhig stehen blieb. Die Menge des Niederschlags vermehrt sich langsam durch Wochen hindurch, und man kann aus dem Filtrat der ersten Abscheidungen lange Zeit immer wieder kleine Mengen des Rohprodukts gewinnen. In den ersten Tagen sind die Niederschläge rotgelb, je länger die Behandlung aber dauert, desto lebhafter und dunkler rot wird die Farbe. Der rotgelben Substanz scheinen sich kleine, mit der Zeit aber steigende Mengen eines roten bis dunkelroten Stoffes beizumengen, der sich in unreinem Zustand etwas

¹⁾ B. 46, 2979 [1913].

leichter löst und niedriger schmilzt als das reine rotgelbe Di-biphenylen-butadien. Durch Umkrystallisieren läßt er sich nicht ohne weiteres von diesem trennen und färbt die ersten Krystallisationen mehr oder weniger rot. Er ist aber nur in kleiner Menge vorhanden. Es ist uns bisher nicht gelungen, ihn frei von dem rotgelben Kohlenwasserstoff zu erhalten, während man den letzteren durch wiederholte Krystallisation von der roten Beimengung befreien kann. Die Analysenzahlen werden durch die rote Beimengung nicht wesentlich beeinflusst.

Di-biphenylen-butadien.

Die abfiltrierten Niederschläge wurden mit Äther und dann mit Wasser gewaschen, welches stark alkalische Reaktion annimmt. Nach dem Trocknen wurde die Masse zur Entfernung von kleinen Mengen unveränderten Fluorens nochmals mit Äther ausgekocht. Die Ausbeute erreichte nach einer Woche etwa 20–25 % des angewandten Fluorens. Diese ersten Niederschläge waren rotgelb. Nach weiteren 3–4 Wochen waren noch einmal etwa gleiche Mengen von einer leuchtend roten bis dunkelroten Substanz gebildet worden, so daß die Gesamtausbeute bis etwa 50 % stieg.

Das rote bis rotgelbe Rohprodukt wurde gewöhnlich portionenweise mit Benzol oder besser Xylol ausgekocht. Die ersten Auszüge enthielten die rote Substanz und gaben beim Abkühlen und Abdunsten rotgelbe Krystalle gemischt mit roten undeutlich krystallinischen Ausscheidungen. Die späteren Auszüge schieden allein die rotgelben Krystalle ab.

In Äther, Alkohol, Eisessig ist der Kohlenwasserstoff sehr schwer löslich, etwas leichter in Chloroform, Benzol, Xylol, Äthylenbromid, geschmolzenem Naphthalin. Diese Lösungen sind rein gelb, geben aber rotgelbe Krystalle (kleine Prismen), etwa von der Farbe des Kaliumbichromats. Besonders leicht löst heißes Nitrobenzol, die Lösung ist in der Hitze rotgelb. Beim Abkühlen krystallisieren große, rotgelbe, flache, oft büschelig vereinigte Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde im zugeschmolzenen Röhrchen im Paraffinbad bestimmt. Oberhalb 200° nimmt die Substanz eine tief-scharlachrote Farbe an, die bei niedriger Temperatur wieder in das ursprüngliche Rotgelb übergeht. Nach vorherigem Sintern tritt bei etwa 360° Schmelzen ein. Wird der Quecksilberfaden ganz im Bade gehalten, so liegt der Schmelzpunkt bei 372–374°. Die dunkelrote Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen sofort wieder zu großen, flachen, spießigen Nadeln. In der Nähe des Schmelzpunkts sublimiert die Substanz etwas. In rauchender Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte im ersten Moment

mit schön blauer Farbe, die rasch in ein prachtvolles Grün umschlägt und nach längerem Stehen mißfarbig wird.

0.1973 g Sbst.: 0.6826 g CO₂, 0.0943 g H₂O (Funke). — 0.1438 g Sbst.: 0.4990 g CO₂, 0.0731 g H₂O (Funke). — 0.1839 g Sbst.: 0.6411 g CO₂, 0.0817 g H₂O (Liebold).

C₂₈H₁₈. Ber. C 94.9, H 5.1.
Gef. » 94.4, 94.6, 95.0, » 5.3, 5.6, 5.0.

Wenn man die Nitrobenzol-Lösung mit etwas wasserfreiem Aluminiumchlorid erwärmt, so wird sie zuerst tiefgrün wie bei dem »Rubicen« Pummerers¹⁾. Die Farbe geht aber nicht wie bei diesem in Violett-schwarz über, sondern wandelt sich in ein trübes Rot um.

Durch Oxydation des in Eisessig suspendierten, feingepulverten Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure erhält man Fluoren. Bei langsamer Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom bildet sich Fluoren. Wenn man die Chloroform-Suspension mit Chlor behandelt, so tritt Lösung ein und beim Abdunsten der gelben Flüssigkeit hinterbleibt eine Masse, die sich in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Petroläther und Wasser sehr schwer löst. Durch Umfällen aus Benzol mit Ligroin erhielten wir das Chlorprodukt in fast farblosen, undeutlichen Kryställchen vom Schmp. 215—219° (unkorr. unter Gasentwicklung).

Die gleiche Substanz entsteht, wenn man den in Chloroform suspendierten Kohlenwasserstoff mit einem starken Überschuß von Sulfurylchlorid (10—12 Moleküle) versetzt und anhaltend umrührt. Nach einiger Zeit tritt Lösung ein und beim Abdunsten hinterbleibt das Chlorid als annähernd farblose Masse.

0.1607 g Sbst.: 0.4026 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1296 g Sbst.: 0.3230 g CO₂, 0.0491 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 0.2135 g AgCl. — 0.1227 g Sbst.: 0.1430 g AgCl. — 0.1273 g Sbst.: 0.1507 g AgCl.

C₂₈H₁₈Cl₄. Ber. C 67.8, H 3.7, Cl 28.6.
Gef. » 68.3, 68.0, » 3.6, 4.2, » 27.1, 28.8, 29.3.

Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht wieder ein roter Körper (Funke).

Pikrinsäure-Verbindung des Di-biphenylen-butadiens. (Febrle.)

Zur Reinigung des Kohlenwasserstoffs, namentlich der durch eine geringe Verunreinigung rot gefärbten Krystallisationen, eignet sich auch die Pikrinsäure-Verbindung.

¹⁾ B. 45, 298 [1912].

Zu ihrer Darstellung wurden heiße Xylollösungen des Di-biphenylen-butadiens und von Pikrinsäure in einer Menge von etwas mehr als 2 Molekülen der letzteren zusammengegeben. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkelbraun und setzte beim Abkühlen feine sternförmig gruppierte, rotbraune Nadelchen ab. In Alkohol, Äther, Ligroin ist die Substanz sehr schwer, in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff etwas leichter, aber immer noch schwer löslich. Zum Umkrystallisieren braucht man viel Lösungsmittel, und es ist nötig, etwas freie Pikrinsäure zuzusetzen, weil sonst bei längerem Kochen eine teilweise Zerlegung in die Bestandteile eintritt und das Pikrat durch den Kohlenwasserstoff verunreinigt wird.

Es verbinden sich 2 Moleküle Pikrinsäure mit 1 Mol. Di-biphenylen-butadien.

0.2060 g Sbst.: 20.0 ccm N (21°, 720 mm).

$C_{28}H_{18}$, 2($C_6H_3O_7N_3$). Ber. N 10.2. Gef. N 10.6.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung ungefähr bei 260°. Durch Erwärmen mit wäßrigem Ammoniak erhält man den Kohlenwasserstoff in rotgelben Krystallen. Auch die roten Krystallisationen des Kohlenwasserstoffs können in die rotgelbe reine Substanz über das Pikrat übergeführt werden, wenn man das letztere vor der Zersetzung mit Ammoniak umkrystallisiert.

Di-biphenylen-buten. (Fehrle.)

1 g des gelbroten Di-biphenylen-butadiens wurde in 150 ccm Eisessig suspendiert und mit Zinkstaub im Überschuß am Rückflußkühler gekocht, bis die Lösung fast farblos geworden war. Die Flüssigkeit wurde heiß filtriert und gab beim Abkühlen Krystallblättchen, die mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert wurden. Man erhält so glänzende gelbliche Nadelchen vom Schmp. 267—268° (unkorr.).

0.2059 g Sbst.: 0.7106 g CO_2 , 0.1069 g H_2O .

$C_{28}H_{20}$. Ber. C 94.8, H 5.7.

Gef. » 94.1, » 5.8.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt färbt sich die Substanz schön gelbrot. Gegen rauchende Schwefelsäure und gegen wasserfreies Aluminiumchlorid in Nitrobenzollösung verhält sie sich wie das Di-biphenylen-butadien. Bei der Behandlung mit einer titrierten Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff werden von 1 Mol. Di-biphenylen-buten 6 Atome Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff gebunden. (0.38 g verbrauchten 0.5 g Brom, bis zum Auftreten der Bromfärbung.) Man wird annehmen dürfen, daß 2 Atome addiert werden und 2 Atome den Wasserstoff in 9-Stellung vertreten. Das Produkt ist bisher nicht isoliert worden.

Di-biphenylen-butan. (Funke und Fehrle.)

1. Darstellung aus dem Di-biphenylen-butadien.

Der gelbrote Kohlenwasserstoff wurde mit etwa 6 Molekülen einer 57-prozentigen Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor im Bombenrohr 3 Stunden auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Substanz fast farblos ausgeschieden. Nach dem Waschen mit Wasser wird sie getrocknet und mehrfach aus Benzol umkrystallisiert. Dabei verschwindet eine anfänglich in der Lösung vorhandene blaue Fluoreszenz, die dem Kohlenwasserstoff nicht eigen ist. In Äther und Alkohol ist er schwer löslich. Farblose mikroskopische Prismen vom Schmp. 224—225° (unkorr.)

0.1296 g Subst.: 0.4461 g CO₂, 0.0704 g H₂O.

C₂₈H₂₂. Ber. C 93.8, H 6.2.

Gef. » 93.9, » 6.1.

Molekulargewicht: 0.1303 g Subst. in 6.58 g Benzol ergeben eine Siedepunkterhöhung von 0.175°.

C₂₈H₂₂. Ber. M 358. Gef. M 334.

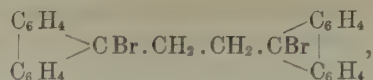
2. Darstellung aus Di-biphenylen-buten.

Kocht man eine alkoholische Suspension des Di-biphenylen-butens mit 2½-prozentigem Natriumamalgam, so tritt Lösung und vollständige Entfärbung ein. Beim Erkalten scheidet sich das Di-biphenylen-butan in genau denselben Krystallen ab, wie sie bei der Reduktion des gelbroten Kohlenwasserstoffs mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten wurden. Die Krystalle haben sich auch als durchaus identisch erwiesen mit dem »Bis-diphenylen-butan«, das W. Wislicenus und W. Mocker¹⁾ beschrieben haben. Krystallform und Verhalten sind dieselben, und eine Mischprobe gab denselben Schmelzpunkt.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt keine Färbung auf. In rauchender Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff farblos auf. Beim Erhitzen entsteht nur eine schwache und vergängliche grünliche Farbe. In Nitrobenzollösung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid sind die Erscheinungen dieselben wie bei den andern beiden Kohlenwasserstoffen, doch treten sie etwas langsamer und anscheinend erst bei stärkerem Erhitzen ein. Beim Titrieren mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff erweist sich, daß ein Molekül des Di-biphenylen-butans 4 Atome Brom unter Bromwasserstoffentwicklung

¹⁾ B. 46, 2787 [1913]. Es ist dort versehentlich der Schmelzpunkt weggelassen worden. Er war von Mocker zu 225° gefunden worden. Mocker, Diss., Tübingen 1913, S. 56.

verbraucht (0.18 g Sbst. verbr. 0.17 g Brom). Es wird dabei vermutlich das Bromid $C_{28}H_{20}Br_2$:



entstehen.

Die hier beschriebene Reaktion soll auf analoge Fälle ausgedehnt werden. Zunächst hat Hr. Dr. Funke das Verhalten homologer Alkohole untersucht. Bei der Anwendung von Methylalkohol wurden höchstens Spuren eines gelbroten Produktes gebildet. Mit Propylalkohol konnte dagegen nach mehrmonatlicher Behandlung eine sehr kleine Menge (etwa 1% des angewendeten Propylalkohols) an gelbrotem Kondensationsprodukt gewonnen werden. Es schien indes identisch mit dem Di-biphenyl-en-butadien (Schmp. 360° unkor.) zu sein und dürfte einer Verunreinigung des verwendeten Propylalkohols mit Äthylalkohol entstammen:

0.1014 g Sbst.: 0.3543 g CO_2 , 0.0450 g H_2O .

$C_{28}H_{18}$. Ber. C 94.9, H 5.1.

Gef. » 95.2, » 5.0

73. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.

IX. ¹⁾ Über den Einfluß der Stellung des Neutralteils im Molekül auf seine Haftfestigkeit.

(Eingegangen am 18. März 1915.)

Für die Haftfestigkeit des Ammoniaks in Hexamminen zweiwertiger Metalle hatte ich gewisse Gesetzmäßigkeiten aufgefunden. Diese hatten sich nicht ausnahmslos bestätigt; einige Ausnahmen wurden auf den Einfluß zurückgeführt, den das Anion auf die überwiegend dem Kation zugeordneten Ammoniak-Moleküle ausübt²⁾. Bei dieser Gelegenheit wurde schon erwähnt, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten »sich ins gerade Gegenteil verkehren, wenn es sich um komplexe Anionen anstatt um komplexe Kationen handelt«. Auf diese Beobachtung möchte ich heute zurückkommen, da Hr. W. Biltz³⁾ kürzlich ähnliche Gedanken geäußert hat, ohne meine Ausführungen heranzuziehen.

¹⁾ VIII. Mitteilung: B. 48, 41 [1915]. ²⁾ B. 46, 3762 [1913].

³⁾ Z. a. Ch. 89, 97 ff. [1914]. Infolge einer durch den Krieg verursachten Störung gelangte ich erst mit einiger Verspätung in den Besitz der Abhandlung.

Bei kationischen Komplexen, bei denen also die Bindung des Neutralteils durch ein Zentralmetall erfolgt, hatte sich die Beständigkeit als um so größer erwiesen, je kleiner das Volumen des kationischen Zentralatoms war¹⁾. Nun kennen wir aber viele Verbindungsreihen, deren Beständigkeit mit der Größe des Metallatoms nicht fällt, sondern steigt: Die Zerfallstemperatur der Erdalkalihydroxyde steigt z. B. von Calcium zum Barium, d. h. mit steigendem Atomvolumen. Die der Erdalkalicarbonate, -sulfate, -nitrate und -peroxyde verhält sich ebenso; das gleiche gilt nicht nur für die Reihe der Erdalkalien, sondern auch für andere vergleichbare Reihen. Wir haben hier also das umgekehrte Verhalten, wie bei den kationisch komplexen Hexamminen, $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^+$; meiner Vermutung nach deshalb, weil hier anionische Komplexe vorliegen:

Hydroxyd:	Carbonat:	Nitrat:	Sulfat:	Peroxyd:
$\text{Me}[\text{O}(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{Me}[\text{O}(\text{CO}_2)]$	$\text{Me}[\text{O}(\text{N}_2\text{O}_5)]$	$\text{Me}[\text{O}(\text{SO}_3)]$	$\text{Me}[\text{O}(\text{O})]$

Die Zunahme der Haftfestigkeit des Neutralteils im komplexen Anion bei Vermehrung des Volumens des Kations zeigt sich nicht nur bei Sauerstoff-haltigen Salzen, sondern auch bei mancherlei Komplexen ganz anderer Art. Sehr bekannt ist die Zunahme der Beständigkeit der Polyhalogenide der Alkalien mit deren wachsendem Atomvolumen: während Polyjodide des Lithiums und Natriums nicht in festem Zustande isoliert wurden, kennt man ein Kaliumtrijodid, ein sehr beständiges Rubidiumtrijodid und beim Caesium sogar ein Pentajodid. In ähnlicher Progression steigt die Beständigkeit der Polybromide. Dieser Regel schließen sich auch die Polysulfide, $\text{M}_2[\text{S}_x]$, an, deren Stabilität in der Alkalireihe mit zunehmendem Volumen des Metalls merklich wächst²⁾.

Diese Tatsachen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Bei gleichbleibendem Komplex des Anions und Wechsel des Kations wird die Stabilität durch diejenigen Veränderungen erhöht, welche die Stabilität komplexer Kationen verringern³⁾.

Noch nicht mit Sicherheit läßt sich die Frage beantworten, wie sich die Stabilität komplexer Anionen bei gleichbleibendem Kation

¹⁾ Ob diese Regel ganz allgemeine Gültigkeit besitzt, ist noch nicht festgestellt. Jedenfalls aber trifft sie zu, wenn es sich um Komplexe mit vergleichbarem Zentralmetall handelt.

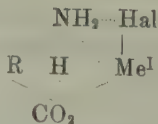
²⁾ Vergl. Biltz und Wilke-Dörfurt, Z. a. Ch. 48, 297 [1906].

³⁾ Der Neutralteil besitzt vielleicht Stellen entgegengesetzten Affinitäts-potentials, die seine Beziehung zum Anion und Kation vermitteln, derart, daß die die Beziehung zum einen Ion begünstigenden Stellen die Beziehung zum andern schädigen.

und Veränderung des anionischen Zentralatoms verschiebt. Vielfach scheint hier dieselbe Gesetzmäßigkeit zu herrschen, wie bei den komplexen Kationen: je kleiner das Zentralatom, um so größer die Stabilität. Eine allerdings nicht in jeder Beziehung vergleichbare Gruppe von Beispielen hierfür finden wir in den sauren Halogenosalzen bzw. den polymerisierten Halogenwasserstoffsäuren. Die Fluorwasserstoffsäure, $H[F(HF)]$, bildet hier das Extrem der Stabilität und besitzt auch das kleinste Zentralatom, das Fluor. Die Fähigkeit zur Polymerisation nimmt merklich über die Mittelsäuren zur Jodwasserstoffsäure ab¹⁾. Das gleiche gilt für die Salze dieser polymerisierten Säuren; den sehr beständigen »sauren« Fluoriden stehen die Chlorosäuren an Beständigkeit wesentlich nach, die Bromo- und Jodosäuren sind scheinbar noch zersetzlicher. Zur zahlenmäßigen Prüfung dieser Verhältnisse wurden die Untersuchungen VII.²⁾ und X.³⁾ ausgeführt. Richtiger wäre es allerdings gewesen, Verbindungsreihen wie $R[J(HF)]$, $R[J(HCl)]$, $R[J(HBr)]$, $R[J(HJ)]$ zu untersuchen, aber diese lassen sich aus naheliegenden Gründen nicht darstellen. Die Regel, daß bei negativem Komplex die Beständigkeit mit zunehmendem Atomvolumen des negativen Zentralsatzes abnimmt, läßt sich jedenfalls nicht durchgängig beweisen; nach ihr sollte man z. B. annehmen, daß sich Jod in Kaliumchlorid besser löst als in Kaliumjodid, da $K[Cl(J_2)]$ beständiger sein müßte als $K[J(J_2)]$, was den Tatsachen widerspricht.

Aber die entgegengesetzte Wirkung des Atomvolumens des kationischen Bestandteils auf die Beständigkeit des Komplexes im Anion bzw. Kation ist ausgeprägt und läßt sich, wie auf der Hand liegt, zu Konstitutionsbestimmungen anwenden. Ich möchte heute nur ein komplizierteres Beispiel für die Verwendbarkeit dieser Beobachtung geben, nämlich eine Erklärung dafür, warum sich die Fähigkeit von Neutralsalz-Reihen, Aminosäuren auszusalzen, auf Zusatz von Säure- oder Alkalispuren umkehrt.

Daß Neutralsalze mit Aminosäuren komplexe Verbindungen zu geben vermögen, ist in neuerer Zeit besonders von Pfeiffer gezeigt worden. Für diese Komplexe, etwa mit Halogeniden, möchte ich folgende Formel vorschlagen:



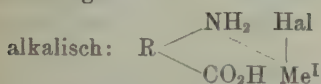
¹⁾ Beim komplexen Kation hatte sich umgekehrt eine Beständigkeitsabnahme gezeigt, wenn das Anion von Jod über Brom zu Chlor variiert wurde.

²⁾ B. 47, 1828 [1914]. ³⁾ Vergl. die folgende Arbeit.

Metall und Carboxyl-Wasserstoff teilen sich danach in die Ab-sättigung der NH_2 - und CO_2 -Gruppe. Nach Versuchen von Höber¹⁾ erweist sich nun die Fällbarkeit²⁾ sauren Eiweißes durch Neutral-salze in folgender Weise abhängig von der Natur der Ionen zugesetzter Neutralsalze:



Verwendet man aber alkalisches Eiweiß, so kehrt sich die Reihenfolge der Fällungswirksamkeit genau in ihr Gegenteil um. Derartige Umkehrungen wurden auch von andern Forschern beobachtet. Sie erklären sich, wenn man für etwaige Komplexbildung mit sauren bzw. alkalischen Aminosäuren folgende Formulierung zugrunde legt:



In alkalischer Lösung sind diese Komplexe vergleichbar den Metallammoniaken, in denen das Amin in MeHal kationisch gebunden ist. Dementsprechend können die Folgerungen, die bei den Hexamminen gefunden wurden, auf diese Produkte übertragen werden: ihre Beständigkeit sinkt mit steigenden Atomvolumen des Zentralmetalls. In der Tat hat das Caesium die größte ausfällende Wirkung, von den Anionen das Jod die geringste, wie sich auch die Hexamminkomplexe mit Jodiden als die beständigsten erwiesen.

Ist die Lösung aber sauer, so wird keine Metallammoniak-ähnliche Verbindung entstehen können. Die Aminogruppe wird ihren Einfluß dann, wenn überhaupt noch solcher besteht, hauptsächlich auf den negativen Teil des Salzmoleküls ausüben, wir werden also einen anionischen Komplex haben und die Folge wird sein, daß sich alle Beständigkeitsverhältnisse ins Gegenteil verkehren.

Solche Reihen lassen sich nicht nur für die Fällung von Eiweißarten aufstellen, sondern auch für Dinge ganz andrer Art, z. B. kehrt sich die Reihenfolge der Beeinflussung der Ester-Katalyse durch Zusatz von Fremdionen um, wenn man von saurer Lösung zu alkalischer übergeht; das gleiche gilt für die Rohrzucker-Inversion. Daß auch gewisse physiologische Vorgänge, wie die Hämolyse und die Muskel-erregung durch Ionenvariation in ganz analoger Weise beeinflussbar sind, dürfte vielleicht auf die Natur dieser Vorgänge einmal etwas mehr Licht werfen.

¹⁾ Höber, Hofmeisters Beitr. 11, 35 [1907].

²⁾ Fällung tritt ein, wenn die Komplexbildung ausbleibt, so daß nur die Ionenwirkung auftritt.

War bisher von komplexen Kationen und Anionen die Rede, also von Einlagerungsverbindungen, so ist zum Schluß noch die Frage zu erörtern, wie sich die Beständigkeit nicht ionisierter Anlagerungsverbindungen abstuft. Hier scheint dieselbe Regel zu herrschen, wie bei den komplexen Kationen, d. h. die Beständigkeit nimmt zu bei Verkleinerung des Kerns. Ein lehrreiches Beispiel hierfür findet sich in einer neueren Untersuchung von Pfeiffer und Halperin¹⁾: die Additionsfähigkeit von Estern, Äther und Acetonitril an Stannihalogenide sinkt in der Reihenfolge vom Chlorid zum Jodid, das räumlich kleinere Chlorid ist zur Addition mehr befähigt, als das größere Jodid. Ein Spezialfall dieser überaus häufig zutreffenden Gesetzmäßigkeit ist auch die Beobachtung von Biltz und Fetkenheuer²⁾, daß die Haftintensität des Ammoniaks vom $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$ zum $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix} \right]$ sinkt. Wächst aber die Zahl der angelagerten Neutralteile so, daß ein Teil des Moleküls aus dem Kern herausgedrängt wird, z B. zu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Hal}_2$, so tritt die früher erörterte Umkehrung der Verhältnisse ein. Nach dem Besprochenen wird es nun einleuchtend sein, daß die Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ eine kleinere Tension hat als die Verbindung $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$. Der Kern HgCl_2 ist eben räumlich kleiner als HgJ_2 . Daß in solchen Fällen durch Polymerisation noch anderweitige Beeinflussungen werden auftreten können, ist selbstverständlich.

Die Bedeutung der erörterten Tatsachen reicht vielleicht noch über das Gebiet der nach bisher üblichem Gebrauch als Komplexverbindungen bezeichneten Substanzen heraus. Es steht dem nichts im Wege, etwa die Schwefelhalogenide als Komplexverbindungen zu betrachten³⁾. Es wäre dann plausibel, daß die Beständigkeit in den Anlagerungsverbindungen $\left[\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{F}_2 \end{smallmatrix} \right] \rightarrow \left[\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix} \right]$ vom Fluorid zum Jodid abnimmt, vielleicht auch, daß die Anlagerungsfähigkeit der Halogene an elementaren Schwefel beim Fluor das Maximum, beim Jod das Minimum erreicht, daß gleiches für die Halogenide des Phosphors gilt, daß Eisen zwar ein Trichlorid bildet, aber kein Trijodid usw.; die Reihe dieser Beispiele könnte ganz beträchtlich erweitert werden, doch ist für diesmal davon abzusehen, da der Zusammenhang der Dinge noch nicht klar genug ist. Am meisten Nutzen wird man hier, wie so oft, von der Prüfung eventuell auftretender Ausnahmen ziehen. Auch sei nochmals betont, daß das

¹⁾ Z. a. Ch. 87, 335 [1914]. ²⁾ Z. a. Ch. 89, 97 [1914].

³⁾ Ephraim, Fortschr. d. Chem. 4, 341 [1911].

Molekularvolumen vielleicht nur ein Faktor ist, der mit der wahrhaft affinitätsbestimmend wirkenden Eigenschaft parallel geht.

Verschleiert wird das Resultat experimenteller Forschungen dadurch, daß der Neutralteil, wie bereits erörtert¹⁾, unter dem Einfluß des ganzen Moleküls steht und nicht etwa nur unter dem des Anions oder Kations. Bei den Hexamminen des Nickels erwies sich dieser Einfluß des Anions als wesentlich stärker als bei denen des Zinks, deren Existenzfähigkeit durch Wechsel des Anions relativ wenig variiert wird. Auffallend gering ist der Einfluß des Kations auf die Stabilität der komplexen Anionen $[\text{Cl}(\text{HCl})]'$. Dies darzulegen ist die Aufgabe der folgenden beiden Untersuchungen. Ob es durch rein chemische Experimentalarbeiten möglich sein wird, auch die inneren Gründe dieser Beobachtungen zu erklären, muß allerdings bezweifelt werden.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.

74. Fritz Ephraim und Ernst Hochuli: Über die Natur der Nebenvalezen. X.

Beständigkeitsgrenzen komplexer Anionen. II.

(Eingegangen am 18. März 1915.)

Im Anschluß an Mitteilung VII.²⁾ und aus den in Mitteilung IX.³⁾ erörterten Gründen wurden saure Haloidsalze organischer Basen auf ihre Temperaturbeständigkeit geprüft. Es zeigte sich dabei, daß die sauren Bromide, wenn überhaupt, nur wenig labiler sind als die sauren Chloride. Von sauren Jodiden konnte bisher nur eines in so reiner Form erhalten werden, daß die Tensionsmessung ein zuverlässiges Resultat ergab; diese Messung zeigte, wie erwartet, für das Jodid einen merklich höheren Dissoziationsdruck wie für Bromid und Chlorid. Die Tension der erfahrungsgemäß beständigeren sauren Fluoride konnte wegen apparativer Schwierigkeiten nicht gemessen werden.

Chloride.

p-Jod-dimethyl-anilin. — Die Base addierte ein Molekül Chlorwasserstoffgas sehr schnell, das zweite etwas langsamer. Dabei entstand eine weiße, pulverige Masse, die ein wenig zusammengeklumpt war.

¹⁾ F. Ephraim, B. 46, 3104 [1913].

²⁾ B. 47, 1828 [1914].

³⁾ B. 48, 624 [1915].

I. 0.83 g Sbst. addierten 0.26 g HCl; ber. für 2 HCl: 0.27 g. — II. 1.50 g Sbst. addierten 0.45 g HCl; ber. 0.49 g.

Temp.:	0	10	17	22	25°
Druck:	160	275	420	585	704 mm.

Die Tension dieser Verbindung ist höher als diejenige der anderen Dichloride, sie entspricht der des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds¹⁾.

1-Dimethylamino-3-nitro-4-brombenzol.

m-Nitro-dimethylanilin löst sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff. In diese Lösung wird so lange Brom eingetropft, als noch rasche Entfärbung erfolgt. Unter beträchtlicher Selbsterwärmung fällt ein hell-oranger brauner Körper aus, der abfiltriert wird. Diese Verbindung, jedenfalls ein bromwasserstoffsäures Salz, wird in wäßrige Kalilauge eingetragen. Sie färbt sich hierbei rotbraun und schmilzt, einige Zeit zum Kochen erhitzt, zu einem rotbraunen Öl, das beim Erkalten zu einem siegellackfarbenen Produkt erstarrt. Der so erhaltene Kuchen wird auf Ton von öligen Beimengungen befreit und dann aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, in dem er sich in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwierig löst. Man erhält ihn in prachtvollen, feinen Nadeln, die in feuchtem Zustande hell-bichromatfarben, in trockenem etwas heller orange gefärbt sind und sehr starken Seidenglanz besitzen. Sie schmelzen bei 94°. Ein von Koch²⁾ beschriebenes 1-Dimethylamino-3-nitro-4-brombenzol besitzt den Schmp. 72°.

0.2145 g Sbst.: 0.1640 g AgBr.

$C_8H_9N_2O_2Br$. Ber. Br 32.65. Gef. Br 32.54.

2.18 g Sbst. addierten 0.33 g HCl; ber. für 1 Mol. HCl: 0.32 g.

Die Addition des Chlorwasserstoffes vollzieht sich schnell und führt zu einem weißen, feinpulverigen Körper, der auch in Eis kein zweites Molekül Salzsäure addiert. Noch bei 130° hatte es keine wesentliche Tension.

Methyl-benzyl-anilin. — Behandelt man die Base mit gasförmigem Chlorwasserstoff, so wird sie nach einigen Tagen glasig. Allmählich bilden sich kleine Kryställchen, die langsam wachsen, besonders, wenn man die Substanz bei etwa 30° wohlverschlossen aufbewahrt. Schließlich wird die ganze Masse fest.

10.461 g Sbst. addierten 3.876 g HCl; ber. für 2 Mol.: 3.876 g.

Der Körper beginnt gegen 37° zu schmelzen; hier zeigt die Tensionskurve einen schwachen Knick. Verlängert man sie, dem ersten Kurvenzug folgend, über den Knickpunkt hinaus, so erhält man Werte, die den mit dem Dichlorid des Chinolins erhaltenen überaus ähnlich sind.

Temp.:	0	10	22	37	47	59.5°
Druck:	11	30	101	216	322	536 mm.

¹⁾ B. 47, 1831 [1914].

²⁾ B. 20, 2460 [1887].

Diamyl-anilin. — Die Base addiert sehr leicht Chlorwasserstoff und kann bei Zimmertemperatur mehr als drei Moleküle des Gases aufnehmen; die so erhaltene Flüssigkeit erstarrt nicht. Führt man aber nur zwei Moleküle Chlorwasserstoffgas in die Base ein, so erstarrt das Produkt zwar, scheint aber immer noch flüssige Partien zu enthalten. Wenn man noch weniger als zwei Moleküle Salzsäure addiert, z. B. 1.5 Mol. pro Molekül Base, so wird die Verflüssigung wieder stärker. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß sich das Schmelzen dieser Verbindungen über ein größeres Temperaturintervall hinzieht¹⁾ und daß, wenn die Möglichkeit des Entweichens von Salzsäure vorliegt, ein scharfer Schmelzpunkt überhaupt nicht beobachtet werden kann. Ich nehme vorläufig an, daß diese auch bei sorgfältigster Darstellung teilweise flüssige Verbindung diesen Zustand durch ein geringes Zuviel oder Zuwenig von Salzsäure besitzt.

Die folgende Kurve wurde mit einer Substanz aufgenommen, deren Salzsäuregehalt, bei Anwendung von 3 g Base, sich höchstens um Milligramme von dem für zwei Moleküle berechneten unterschieden hat. Sie zeigt bis 32° einen Verlauf, der der Kurve des Methyl-benzyl-anilins vollkommen ähnelt. Bei dieser Temperatur scheint dann ein Knickpunkt aufzutreten, der allerdings wenig ausgeprägt ist; es kann auch sein, daß die Kurve stetig und flach weiter verläuft, wie dies bei Schmelzen oder Lösungen der Fall ist.

Temp.:	0	12	22	32	42	52	65°
Druck:	16	58	97	151	181	221	284 mm.

Dimethyl-anilin und Pyridin. — Die Tensionskurven der Dichloride dieser beiden Basen wurden nochmals aufgenommen, da sie mit den entsprechenden Dibromiden verglichen werden sollten. Es war dies notwendig, weil sich im Laufe der Untersuchungen herausgestellt hatte, daß durch Bildung fester Lösungen selbst bei einem sehr kleinen Defizit an Salzsäure Tensionskurven gefunden werden, die beträchtlich zu niedrig liegen.

Diese Tatsache ist zwar bei allen in Abhandlung VII. ausgeführten Messungen schon berücksichtigt, aber bei der zuerst gemessenen Substanz, dem Dimethylanilin, noch nicht mit genügender Schärfe. Eine sehr kleine Korrektur ist wohl auch bei der Pyridinkurve anzubringen.

Dimethyl-anilin. — 5.04 g Sbst. addierten 3.06 g HCl; ber. für 2 Mol. 3.04 g.

Temp.:	13	30	45	55	63°
Druck:	17	100	255	429	572 mm.

Pyridin. — 2.055 g Sbst. addierten 1.868 g HCl; ber. für 2 Mol. 1.899 g.

Temp.:	0	13	24.5	36	47	60°
Druck:	25	76	131	222	387	676 mm.

¹⁾ B. 47, 1832 [1914].

Methyl-allyl-anilin, Dipropyl-anilin, 1,3,4-Dimethyl-
xylidin, α -Picolin.

Alle diese Basen addieren zwei Moleküle Chlorwasserstoff mit Leichtigkeit, bei genügendem Behandeln sogar mehr. Aber die erhaltenen Produkte waren in keiner Weise zur Krystallisation zu bewegen. Es waren mehr oder weniger dicke Flüssigkeiten, die bei stärkerem Abkühlen meist glasig wurden. Innerhalb eines Jahres erstarrten sie nicht, auch Impfen mit anderen Dichloriden blieb erfolglos. Ein Teil von ihnen wurde später mit so viel Base versetzt, daß die Zusammensetzung der Formel 2 Base, 3 HCl entsprach; auch hiernach trat keine Krystallisation ein.

Piperidin. — Die Base addiert leicht zwei Moleküle Chlorwasserstoff und bildet damit eine farblose Flüssigkeit, die noch weitere Mengen Salzsäuregas aufzunehmen vermag. Beim Schütteln tritt Krystallisation ein, gleichzeitig entweicht der überschüssige Chlorwasserstoff.

1.12 g Sbst. addierten 0.97 g HCl; ber. für 2 Mol. 0.95 g.

Temp.: 0 13 25 35 38.5 41.5 51.5°

Druck: 79 156 317 605 750 795 927 mm.

Diese Kurve zeigt einen deutlichen Knickpunkt bei etwa 38.5°, der dem Schmelzpunkt entspricht. Völlig war die Substanz erst bei über 50° geschmolzen. Die Tensionskurve des Dichlorids vom Piperidin ist ihrer Lage nach sehr ähnlich denjenigen der tertiären Amine. Man kann daraus schließen, daß das Stickstoffatom nicht nur mit den vicinalen Kohlenstoffatomen in Bindung steht, sondern daß es auch mit anderem Kohlenstoff durch Valenzlinien verkettet ist.

Chinaldin. — Die Addition des Chlorwasserstoffs erfolgt sehr leicht. Das anfangs flüssige Produkt mit mehr als zwei Molekülen Chlorwasserstoff erstarrte in einer Kältemischung unter Ausstoßung der überschüssigen Salzsäure zu einer festen Masse.

1.34 g Sbst. addierten 0.71 g HCl; ber. für 2 Mol. 0.69 g.

Temp.: 0 13 25 30 41 51°

Druck: 75 129 268 379 461 550 mm.

Bei der bei 41° vorgenommenen Messung hatte die Substanz bereits zu schmelzen begonnen. Die Konstruktion der Kurve zeigt einen deutlichen Knick bei etwa 31°. Nach Beendigung dieser Tensionsbestimmung wurde ein wenig Salzsäure abgesaugt und die Substanz wieder in eine Kältemischung gebracht; es trat aber nicht mehr gleichmäßige Krystallisation ein, sondern ein Teil des Produktes blieb flüssig. Die nunmehr aufgenommene Tensionskurve zeigte höheren Druck als die erste.

Temp.: 3 12 18°

Druck: 150 262 350 mm.

Es handelt sich hier wohl um eine labile Form.

Chinin. — Diese ditertiäre Base addiert beim Aufenthalt in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff drei Moleküle des Gases. Dabei

verflüssigt sie sich zuerst und wird später wieder fest, ähneln dann aber mehr einer unterkühlten Schmelze als einem krystallisierten Körper. Daher ist die aufgenommene Tensionskurve vielleicht die der Schmelze, es ist nicht deutlich ersichtlich, ob die Kurve bei etwa 29° einen Knickpunkt besitzt.

2.093 g Sbst. addierten 0.715 g HCl; ber. für 3 Mol. 0.700 g.

Temp.: 0 1 26.5 42 60.5°

Druck: 36 60 139 226 393 mm.

Strychnin. — Strychnin-Kryställchen addieren in einer Salzsäure-Atmosphäre innerhalb einiger Tage vier Moleküle Chlorwasserstoff, ohne ihre Form zu ändern.

2.40 g Sbst. addierten 1.01 g HCl; ber. für 2 Mol. 1.03 g.

Temp.: 0 10 21 32 43°

Druck: 113 175 340 590 875 mm.

Die Kurve hat einen normalen Verlauf.

Azobenzol. — Die Anlagerung des ersten Salzsäure-Moleküls war nach 2 Tagen beendet, die des zweiten nach 5 Tagen. Das Monochlorid besitzt, ebenso wie das Dichlorid, eine weißlich-orange Färbung.

1.836 g Sbst. addierten 0.781 g HCl; ber. für 2 HCl 0.737 g.

Temp.: 0 11 27 38 51 57°

Druck: 13 37 118 227 468 643 mm.

Bei 64—65° schmilzt die Substanz, nachdem sie sich schon vorher dunkler gefärbt hat. Eine chemische Veränderung erleidet sie hierbei nicht, denn nach dem Erkalten absorbiert sie das Salzsäuregas wieder und zeigt die gleiche Tensionskurve.

Dimethyl-pyron. — Die freie Base wird beim Behandeln mit gasförmigem Chlorwasserstoff zuerst flüssig, sie nimmt dabei etwa innerhalb 6 Stunden zwei Moleküle Salzsäure auf und erstarrt dann in der Kältemischung zu einer weißen Masse.

1.257 g Sbst. addierten 0.737 g HCl; ber. für 2 Mol. 0.740 g.

Temp.: 0 14 26 37 50°

Druck: 235 315 450 577 748 mm.

Bei 37° war die Substanz schon teilweise geschmolzen. Die Tensionskurve scheint aus zwei Ästen zu bestehen, die sich bei etwa 30° schneiden. Saugt man etwas Salzsäure aus der Substanz ab, so wird die Tension relativ nur wenig herabgesetzt.

Chinon. — Chinon geht beim Behandeln mit Salzsäure in Chlorhydrochinon über. Vorher bildet sich aber, wie bereits früher beobachtet wurde¹⁾, ein dunkles Zwischenprodukt. Es handelt sich hier

¹⁾ z. B. Levy und Schulz, A. 210, 138 [1882].

zweifelloß um ein lockeres Additionsprodukt von Chlorwasserstoff. Es gelang uns zu zeigen, daß dieses tief schwarze Produkt durch bloßes Erwärmen wieder in Chinon übergeht; die Addition der Salzsäure ist reversibel. Zwar konnten wir das schwarze Produkt nicht in völlig reiner Form erhalten, da die Masse bei der Reaktion stark zusammenklumpt und einzelne Teile unangegriffen bleiben, während andere schon in Chlor-hydrochinon übergehen, aber das Produkt besaß eine konstante Tension, die beim Abkühlen infolge erneuter Aufnahme von Salzsäure wieder abnahm.

In einem Falle addierten 2.68 g Chinon 0.59 g Salzsäure, während einem Molekül 0.97 g entsprechen. Dieses schwarze Produkt zeigte folgenden Druck:

Temp.:	12	32	52	70	120	130	150°
Druck:	12	23	34	43	274	313	358 mm.

Beim Abkühlen wurde das ausgetriebene Gas fast völlig wieder resorbiert.

Das weiße Chlor-hydrochinon zeigte bei 150° keine sichtbare Veränderung und keinen wesentlichen Druck.

Acetanilid. — Acetanilid addiert nur ein Molekül Chlorwasserstoff, der bei relativ niedriger Temperatur wieder entweicht.

1.72 g Subst. addierten 0.48 g HCl; ber. für 1 Mol. 0.42 g.

Temp.:	0	10	42	80	103	113°
Druck:	22	32	53	134	430	624 mm.

Die Kurve zeigt einen regelmäßigen Verlauf.

Bromide.

Kaufler und Kunz¹⁾ haben bereits zwei feste Dibromide aromatischer Basen beschrieben, nämlich die des Diäthylanilins und des Dimethyl-*o*-toluidins; ferner erhielten sie die Bromide des Pyridins und Chinolins. Wir gewannen die Verbindungen durch Behandeln der freien Basen mit katalytisch dargestelltem Bromwasserstoffgas.

Diäthyl-anilin.

7.25 g Subst. addierten 7.79 g HBr; ber. für 2 Mol. 7.80 g.

Temp.:	0	11	23	38	46.5	53	63	70	80°
Druck:	14	41	87	242	334	445	509	636	859 mm.

Die Substanz zeigte bei 35° die ersten Spuren des Schmelzens, bei 51° ist sie nahezu vollständig geschmolzen. Kurz oberhalb dieser Temperatur besitzt die Kurve einen deutlichen Knickpunkt. Durch nicht unbeträchtliches Absaugen von Bromwasserstoff wird die Tension relativ wenig verringert, was den Werten eine besondere Zuverlässigkeit gibt. Es ist unverkennbar, daß die Tension dieses Bromids größer ist als die des analogen Chlorids.

¹⁾ B. 42, 2482 [1909].

Pyridin. — Während die Anlagerung des ersten Moleküls Bromwasserstoff glatt verläuft, braucht diejenige des zweiten lange Zeit, mindestens eine Woche, da die zusammengeklumpte Masse dem Gase den Zutritt verwehrt.

1.38 g Sbst. addierten 2.90 g HBr; ber. für 2 Mol. 2.82 g.

Temp.: 0 15 24 36 47 53.5°.

Druck: 42 140 185 295 478 627 mm.

Die Kurve liegt also um einige Grade höher als die des Dichlorides; der Unterschied ist aber nicht sehr bedeutend und fällt fast in den Bereich der möglichen Versuchsfehler. Die Substanz zeigte oberhalb 36° bereits geschmolzene Partien und war bei 53—54° völlig verflüssigt.

Chinolin. — Die Anlagerung des zweiten Moleküls Bromwasserstoff wird begünstigt, wenn man das Chlorid in einem siedenden Wasserbade mit Bromwasserstoff behandelt und dann die Temperatur in dem Maße, wie Bromwasserstoff addiert wird, soweit absinken läßt, daß die Masse noch flüssig bleibt. Bei völligem Abkühlen erstarrt die Verbindung leicht.

5.18 g Sbst. addierten 6.45 g HBr; ber. für 2 Mol. 6.45 g.

Temp.: —8 0 10 22 35 45 54 59°.

Druck: 6 15 33 67 162 331 548 679 mm.

Diese Kurve liegt nicht, wie erwartet war, höher als die des Dichlorides, sondern ein wenig tiefer, allerdings so unbedeutend, daß die Differenz auch hier innerhalb der Grenze der Versuchsfehler liegen kann.

Dimethyl-anilin, Dimethyl-*o*-toluidin, Methyl-benzyl-anilin.

Diese drei Basen nehmen zwei oder noch mehr Moleküle Bromwasserstoff mit Leichtigkeit auf, die betreffenden Produkte sind flüssig und konnten nicht zum Erstarren gebracht werden. Auf Tensionsmessungen mußte demnach verzichtet werden. Kauffler und Kunz haben übrigens das Dimethyltoluidin gelegentlich fest erhalten.

Jodide.

Kauffler und Kunz haben das Dijodid des Chinolins und des Dimethyl-anilins beschrieben; wir hatten nicht unbedeutliche Schwierigkeiten, die Verbindungen in reinem Zustande darzustellen. Die Addition des Jodwasserstoffs an die Monojodide vollzieht sich zwar kontinuierlich, aber sehr träge; während der mehrere Tage, selbst Wochen dauernden Reaktion kann leicht anderweitige, unerwünschte Zersetzung eintreten. Das Aussehen der erhaltenen Dijodide ist durchweg nicht dasjenige völlig reiner Körper, wenn auch häufig die Verunreinigung, etwa durch abgeschiedenes Jod, nur unbedeutend ist und vernachlässigt werden kann. Jedenfalls sind die unvermeidlichen Versuchsfehler bei den Messungen hier etwas größer, als bei den

früher beschriebenen Substanzen. Ein neuer Versuchsfehler tritt hier noch hinzu, nämlich die merkliche Umsetzung zwischen dem Jodwasserstoff und dem Quecksilber des Manometers, durch die allmählich, wenn auch langsam, Bildung von freiem Wasserstoff auftritt.

Chinolin. — Das Chinolin lieferte von allen untersuchten Basen das für unsere Zwecke geeignetste Dijodid. Die Addition vollzog sich auch hier sehr langsam, aber das erhaltene Produkt war völlig fest und zeigte eine normale Tensionskurve. Es schmilzt teilweise bereits bei 30° und ist bei 40° völlig flüssig. Die Kurve der flüssigen Verbindung schließt sich fast ohne Knick an die der festen an. Die Tension dieses Dijodids ist merklich höher als die des betreffenden Chlorids und Bromids.

1.70 g Sbst. addierten 3.30 g HJ; ber. für 2 Mol. 3.36 g.

Temp.:	0	21.5	30.5	41	46.5°.
Druck:	15	193	329	560	720 mm.

Diäthyl-anilin. — Die Base addiert relativ gut Jodwasserstoff, das Reaktionsprodukt verflüssigt sich aber allmählich und konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. Immerhin war es von Interesse, die Tension der so erhaltenen Flüssigkeit zu messen, denn wenn es sich bei dieser wirklich um die stabile Form handelt, so müßte das feste Dijodid zum mindesten keinen kleineren Druck besitzen. Der Druck der flüssigen Form war aber schon beträchtlich höher als der des Dichlorids.

Um zu zeigen, daß es sich hier nicht um ein Zufallsprodukt handelt, seien die Tensionswerte zweier Substanzen verschiedener Darstellung aufgeführt.

I. 6.68 g Sbst. addierten 11.25 g HJ; ber. für 2 Mol. 11.34 g. — II. 1.57 g Sbst. addierten 2.67 g HJ; ber. für 2 Mol. 2.69 g.

Die Behandlung mit Jodwasserstoff war unterbrochen worden, als die berechnete Menge des Gases addiert war.

I. Temp.:	0	10	27	40	57°.	II. 0	12	20	33°.
Druck:	95	232	409	540	743 mm.	153	260	328	416 mm.

Methyl-benzyl-anilin. — Die Behandlung mit Jodwasserstoff wurde unterbrochen, als der Körper 2 Moleküle des Gases absorbiert hatte. Hierzu waren viele Tage erforderlich. Die Substanz zeigt schon bei Sommertemperatur geschmolzene Partien, ist aber erst bei 65° völlig flüssig. Die aufgenommene Kurve ist die der Schmelze, jedenfalls oberhalb 25°, ihre Tensionswerte hatten dennoch wie die der vorigen Verbindung Interesse; sie liegen, wenigstens bei den niederen Temperaturen, merklich höher als die des Dichlorids.

An 1.516 g Base wurden 1.952 g HJ addiert; ber. für 2 Mol. 1.956 g.

Temp.:	0	13	26	35	50	65°.
Druck:	59	103	170	229	370	594 mm.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der in dieser sowie in Abhandlung VII. gewonnenen Zahlenresultate. Die Spalten I. enthalten den Namen der Base, die Spalten II. die Zahl der addierten Halogenwasserstoffmoleküle und die Spalten III. diejenige Temperatur, bei der die Verbindung einen Druck von 350 mm besitzt. Die Exaktheit der Messungen ist im allgemeinen auf $\pm 2^\circ$ zu schätzen, in sehr vielen Fällen ist sie größer, in einigen wenigen mag sie aus im Text erörterten Gründen geringer sein.

Chloride.

I.	II.	III.	I.	II.	III.
Acetanilid	1	98°	Cinchonin	4	39.5°
-Brom-dimethylanilin	2	92.5°	<i>m</i> -Nitro-dimethylanilin	2	39.5°
-Nitroso-diäthylanilin	2	59° ¹⁾ (?)	<i>p</i> -Nitro-dimethylanilin	2	39.5°
Diäthylanilin	2	58°	<i>p</i> -Brom-dimethylanilin	2	39°
4-Dinitro-dimethylanilin	2	56.5°	Chinaldin	2	29°
-Brom-dimethyltoluidin	2	53.5° ¹⁾	Piperidin	2	26.5°
Dimethyl- α -naphthylamin	2	52°	Strychnin	4	21.5°
Dimethylanilin	2	51°	Dimethylamin	2	20.5°
Pyridin	2	45°	<i>m</i> -Dimethylamino-benz-		
Tolubenzol	2	45°	aldehyd	2	15°
Chinin	3	44° ¹⁾ (?)	Trimethylamin	2	14° ¹⁾
-Nitro-dimethyltoluidin	2	42°	<i>p</i> -Jod-dimethylanilin	2	14°
-Chlor-dimethylanilin	2	42°	Diäthylamin	2	-3°
-Nitroso-dimethylanilin	2	42° ¹⁾ (?)	Trinitro-dimethylanilin	2	< -5°
Amylanilin	2	42° ¹⁾ (?)	1-Dimethylamino-3-nitro- <i>p</i> -		
4-Äthyl-benzylanilin	2	42° ¹⁾	brom-benzol	2	< -5°
Chinolin	2	41°			

Bromide .

Diäthylanilin	2	46.5°
Chinolin	2	45.5°
Pyridin	2	40°

Jodide

Methyl-benzylanilin	2	< 48°
Chinolin	2	32°
Diäthylanilin	2	< 21°

Bern, Anorg. Laboratorium der Universität.

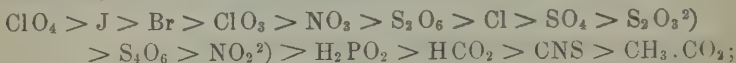
¹⁾ Extrapoliert.

75. Fritz Ephraim und Edouard Bolle: Über die Natur der Nebenvalenzen. XI. Ammoniakate des Zinks.

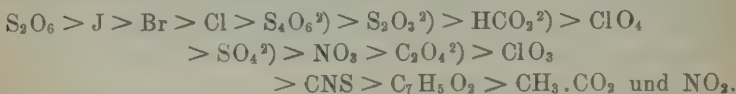
(Eingegangen am 18. März 1915.)

Die Haftfestigkeit des Neutralteils in Verbindungen wie $[\text{Me}(\text{NH}_3)_x]_x^I \text{X}_2^{\text{II}}$ wird durch mindestens zwei sich superponierende Einflüsse bedingt, durch den Einfluß des kationischen Metalls und den des Anions¹⁾. In der neunten Abhandlung über diesen Gegenstand wurde auseinandergesetzt, daß diese Einflüsse entgegengesetzt gerichtet sind. In der Haftfestigkeit des Neutralteils kommt also die Resultante dieser beiden Einflüsse zum Ausdruck, und diese wird je nach dem Überwiegen des anionischen oder kationischen Einflusses so verschieden sein können, daß auch bei analog zusammengesetzten Verbindungen ein Parallelismus verschwinden kann.

Die folgende Untersuchung bringt ein Beispiel hierfür. Ersetzt man in den Hexa- und Pentamminen des Nickels dieses Metall durch Zink, so ergibt sich eine wesentlich andere Reihenfolge der Zerfallstemperaturen. Diese Reihenfolge war beim Nickel¹⁾:



beim Zink aber wurde sie wie folgt ermittelt:



Die Beständigkeitsgrenze der hier zitierten Nickelverbindungen bei Atmosphärendruck liegt um mehr als 200° verstreut, die der Zinkverbindungen liegt innerhalb 70°; man sieht daraus, daß beim Nickel der Wechsel des Anions einen größeren Einfluß ausübt als beim Zink.

Im übrigen sei die theoretische Erörterung noch aufgeschoben, bis mehr Material gesammelt ist; nur darauf sei schon aufmerksam gemacht, daß die Pentammine sich überwiegend bei Salzen zweibasischer Säuren finden. Nimmt man an, daß bei ihnen der Säurerest eine Koordinationsstelle des inneren Komplexes mit besetzt, so ist die Koordinationszahl 6 auch bei den Pentamminen erfüllt und es wäre dann erklärlich, daß sie, wie mehrfach erörtert, den Hexamminen in der Zerfallstendenz überaus nahe stehen.

Zinknitrat mit 4 und 6 Mol. Ammoniak.

André³⁾ will aus ammoniakalischen Zinknitratlösungen Krystalle einer Verbindung $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4\text{NH}_3]_3, 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten haben; der Wassergehalt dieser

¹⁾ B. 46, 3104 [1913]. ²⁾ Pentammin. ³⁾ C. r. 100, 639 [1885].

Verbindung ist zweifellos ein zufälliger. Konowalow¹⁾ schloß aus dem über einer ammoniakalischen Zinknitratlösung herrschenden Ammoniak-Partialdruck auf die Existenz einer Verbindung $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, ohne eine solche zu isolieren. Eine Darstellung aus wasserfreiem Zinknitrat und Ammoniakgas konnten wir nicht ausführen, da sich das Hydrat des Zinknitrats auch bei vorsichtigem Entwässern, entgegen den Angaben von Pierre²⁾, unter Verlust von etwas Salpetersäure zersetzt. Dagegen kann man zur Gewinnung eines Ammoniakates folgendermaßen verfahren:

Man leitet in eine ziemlich konzentrierte, wäßrige Lösung von Zinknitrat so lange Ammoniakgas ein, bis das sich anfangs abscheidende Zinkhydroxyd wieder gelöst hat; sodann sättigt man weiter unter guter Kühlung mit dem Gase. Wenn die Lösung sehr stark ammoniakalisch ist, so scheiden sich in reichlicher Menge Krystalle ab, die abfiltriert und auf Ton getrocknet, dem Tetrammin entsprechen.

0.2134 g Sbst.: 32.88 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.2588 g Sbst.: 0.0778 g ZnO .
— 0.2034 g Sbst.: 31.07 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.2446 g Sbst.: 0.0593 g ZnO .

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Ber. NH_3 26.45, Zn 25.28.

Gef. » 26.23, 26.00, » 24.42, 24.24.

Kühlt man unter dauerndem Ammoniakeinleiten mit Schnee anstatt mit Wasser, so erhält man eine andere Verbindung, die sich in großer Ausbeute in Kryställchen abscheidet, aber im Exsiccator bei Zimmertemperatur fast völlig zerfließt. Es liegt hier jedenfalls ein wasserhaltiges Ammoniakat vor, das bereits bei wenig höherer Temperatur der Zersetzung anheim fällt. — Das Tetrammin zeigte folgende Ammoniak-tension:

Temp.:	107	120	134	145	154	161	167	173	183	190	201	208°
Druck:	18	28	39	56	80	108	138	178	272	364	586	560 mm.

Die relativ geringe Tension dieser Verbindung machte es wahrscheinlich, daß bei niederer Temperatur noch ein höheres Ammoniakat existenzfähig sei. Ein solches konnte in der Tat erhalten werden, als das Tetrammin einige Zeit unter Abkühlung in Eis mit Ammoniakgas behandelt wurde; es nahm dabei noch zwei Moleküle Ammoniak auf.

1.674 g Sbst. absorbierten 0.219 g NH_3 , ber. für 2 Mol. 0.221 g. — 0.2004 g Sbst.: 42.20 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Ber. NH_3 35.05. Gef. NH_3 35.85.

Einige Male betrug die addierte Ammoniakmenge sogar noch etwas mehr als sechs Moleküle; es bleibe vorläufig dahingestellt, ob ein Heptammin existiert oder nicht.

Das Hexammin besitzt einen sehr hohen Ammoniakdruck.

Temp.:	0	6	10	15	20	25	30	33°
Druck:	159	216	265	336	423	531	666	756 mm.

¹⁾ *J.* 31, 910 [1899]. ²⁾ *A. ch.* [3] 16, 247.

Zinkthiosulfat mit 3 und 5 Mol. Ammoniak.

Ein gut krystallisiertes Triammin erhält man auf ganz gleiche Weise, wie das Tetramminnitrat. Es bildet nadelförmige Krystalle, die auf Ton über Natronkalk getrocknet werden können. Rammelsberg¹⁾ gibt an, durch Fällern der ammoniakalischen Lösung von Zinkthiosulfat mit Alkohol ein Diammin erhalten zu haben.

0.2334 g Sbst.: 0.0964 g ZnS. — 0.2062 g Sbst.: 29.34 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

ZnS₂O₃, 3 NH₃. Ber. Zn 28.50, NH₃ 22.36.

Gef. » 27.67, » 24.22.

Temp.: 64 84 98 109 115 120 132 152 162 172°

Druck: 23 56 109 153 165 172 182 192 315 788 mm.

Diese Kurve verläuft durchaus unregelmäßig. Nachdem sie zuerst etwas angestiegen ist, wohl infolge eines zu hohen Ammoniakgehaltes der Substanz, der auch aus der Analyse hervorgeht, steigt sie bis 150° nur sehr wenig weiter. Bei höherer Temperatur wird dann die Druckvermehrung plötzlich sehr groß und es ist keine rechte Druckkonstanz zu erreichen. Da gleichzeitig ein gelbes Sublimat auftritt, so erleidet der Körper zweifellos eine unerwünschte Zersetzung und die Druckvermehrung ist auf eine Nebenreaktion zurückzuführen. Der wahre Ammoniakdruck der Substanz ist also jedenfalls noch geringer, als er durch die obigen Zahlen angegeben wird. Wiederholung des Versuches lieferte stets das gleiche Resultat.

Behandelt man das trockne Triammin bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas, so addiert es noch zwei weitere Moleküle. Bei Abkühlung in Eis erfolgt dann keine weitere Gewichtszunahme mehr.

0.2314 g Sbst.: 43.99 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

ZnS₂O₃, 5 NH₃. Ber. NH₃ 32.44. Gef. NH₃ 32.37.

Temp.: 15 24 37 44 54 59°

Druck: 28 74 209 322 634 790 mm.

Zinkdithionat mit 5 Mol. Ammoniak.

Beim Abkühlen einer warmen, ammoniakalischen Lösung von Zinkdithionat will Rammelsberg²⁾ eine Verbindung von der Formel ZnS₂O₆, 4 NH₃ erhalten haben. Bei gleichem Verfahren erhielten wir jedoch ein Produkt, das außer Ammoniak noch Wasser aufgenommen hatte und dessen Wassergehalt einem Molekül so nahe kam, daß man ihm wohl unbedenklich die Formel ZnS₂O₆, 4 NH₃, H₂O zuerteilen kann. Dieses Wasser entweicht, wenn man eine Tensionsbestimmung auszuführen versucht.

0.2154 g Sbst.: 0.0688 g ZnS. — 0.2192 g Sbst.: 29.04 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

ZnS₂O₆, 4 NH₃, H₂O. Ber. Zn 20.9, NH₃ 21.86.

Gef. » 21.4, » 22.09.

¹⁾ Pogg. Ann. 56, 62.

²⁾ Pogg. Ann. 58, 297.

Digiert man die Substanz längere Zeit bei 95° in einem Ammoniakstrom, so wird das Wasser ausgetrieben, ohne daß wesentliche Mengen von basischem Dithionat entstehen. Bei weiterem Behandeln bei Zimmertemperatur wird dann das Wasser durch Ammoniak ersetzt und es entsteht das Pentammin:

0.2312 g Sbst.: 0.0736 g ZnS. — 0.2284 g Sbst.: 34.50 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.
 ZnS₂O₆, 5 NH₃. Ber. Zn 20.96, NH₃ 27.41.
 Gef. » 21.32, » 25.73.

Die geringe Analysendifferenz ist jedenfalls auf Bildung von etwas basischem Salz zurückzuführen.

Temp.:	24	40	54	60	67°
Druck:	27	77	245	385	630 mm.

Nach Aufnahme dieser Kurve blieb die Apparatur bis zum folgenden Tage stehen; alsdann wurde eine geringe Menge von nicht resorbiertem Ammoniak abgesaugt und die Tension nochmals aufgenommen. Dabei wurden Tensionswerte erhalten, die nicht unwesentlich größer sind, als die ersten:

Temp.:	47	60	69°
Druck:	187	418	715 mm.

Offenbar hatte sich die Oberfläche beim Stehen verkleinert und dadurch die adsorbierende Kraft verringert.

Zinktetraathionat mit 3 und 5 Mol. Ammoniak.

Eine konzentrierte Lösung von Zinkthiosulfat wird mit der berechneten Menge Jod versetzt und, ohne das gebildete Tetrathionat vom Jodid zu trennen, mit Ammoniakgas behandelt. Kühlt man dabei stark ab, so krystallisiert das Triammin in wasserfreier Form aus. Es wurde auf Ton über Natronkalk getrocknet.

0.2078 g Sbst.: 0.0606 g ZnS. — 0.2030 g Sbst.: 20.43 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.
 ZnS₄O₆, 3 NH₃. Ber. Zn 19.11, NH₃ 15.00.
 Gef. » 19.53, » 17.14.

Die Verbindung ZnS₄O₆, 4 NH₃ würde 18.21 Zn und 19.05 NH₃ verlangen.

Die Tensionsbestimmung ergab eine sehr schrägliegende Kurve, wahrscheinlich beginnt die Verbindung schon oberhalb 130° sich zu zersetzen, denn man bemerkt oberhalb dieser Temperatur das Auftreten eines gelben Sublimats.

Temp.:	109	125	139	149	159	177°
Druck:	17	34	70	155	300	585 mm.

Behandelt man diese Verbindung bei Zimmertemperatur mit gasförmigem Ammoniak, so geht sie in das Pentammin über. Auch in Eis wird keine größere Ammoniakmenge aufgenommen.

0.2412 g Subst.: 34.98 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

ZnS₄O₆, 5 NH₃. Ber. NH₃ 24.73. Gef. NH₃ 24.96.

I. Aufn.	Temp.:	2	11	25	33	37	45	60°
	Druck:	21	36	89	148	197	348	796 mm.
II. Aufn.	Temp.:	20	28	42	50		59°	
	Druck:	55	108	322	538		797 mm.	

Zinksulfit mit 3 Mol. Ammoniak.

Rammelsberg¹⁾ erhielt durch Verdampfen einer ammonikalischen Lösung von Zinksulfit in gelinder Wärme eine Verbindung von der Formel ZnSO₄, NH₃; Prud'homme²⁾ beschreibt den Körper ZnSO₄, 2 NH₃, den er gelegentlich der Behandlung von Ammoniumbisulfit mit Zinkspänen und Ammoniak beobachtet hatte. Beide Substanzen sind sehr wahrscheinlich Zufallsprodukte. Das bei Zimmertemperatur mit Ammoniak gesättigte Ammin ist ein Triammin. Es nimmt übrigens auch in einer Kältemischung keine größeren Ammoniakmengen mehr auf. Zur Darstellung wird eine möglichst konzentrierte Lösung von Zinksulfit in Ammoniak mit gasförmigem Ammoniak gesättigt und dann mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Es fällt ein Öl aus, das bei weiterem Behandeln mit Ammoniakgas krystallinisch erstarrt. Zur Analyse wurde über Natronkalk getrocknet.

0.2090 g Subst.: 32.05 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. — 0.2840 g Subst.: 0.0946 g Zn. — 0.2490 g Subst.: 24.84 ccm $\frac{n}{10}$ -J.

ZnSO₃, 3 NH₃. Ber. Zn 33.16, NH₃ 26.02, SO₂ 32.65.

Gef. » 33.31, » 26.10, » 31.98.

Temp.:	52	61	74	87	96	106	114°
Druck:	59	77	102	155	250	500	790 mm.

Die Einstellung der Punkte erfolgte langsamer als gewöhnlich.

Zinkhalogenide mit 6 Mol. Ammoniak.

Die bereits von Ephraim³⁾ aufgenommenen Tensionskurven dieser Verbindungen hatten zum Teil Veranlassung zu dieser Arbeit gegeben. Ihre von den analogen Nickelverbindungen völlig abweichende Lage machte es wünschenswert, sie mit möglichster Schärfe aufzunehmen. Es wurde hier besonders gut für völlige Sättigung mit Ammoniak gesorgt. Die Kurve des Chlorides deckte sich vollkommen mit der von Ephraim aufgenommenen, die des Jodides lag um ein ganz geringes tiefer, die des Bromides ein wenig höher. Obgleich die Unterschiede unwesentlich sind, seien unsere Messungen wenigstens für das Bromid und Jodid wiedergegeben.

¹⁾ Pogg. Ann. **67**, 255.

²⁾ Bull. Soc. Mulhouse **70**, 216 [1899].

³⁾ Ph. Ch. **81**, 518 [1913].

Jodid.	Temp.:	11	17	23.5	30	35	40	44	48	53	60	67°
	Druck:	29	43	66	97	134	180	224	280	365	530	749 mm.
Bromid.	Temp.:	12	22	27	34	41	45	50	53	58	60	63 64°
	Druck:	30	72	98	149	222	277	366	432	562	630	727 mm.

Zinkperchlorat mit 6 Mol. Ammoniak.

Das Nickel-hexammin-perchlorat hatte von allen Nickel-hexamminen die geringste Ammoniak-Tension. Es war daher von besonderem Interesse, die Eigenschaften des Zink-hexammin-chlorats kennen zu lernen. Salvadori¹⁾ hatte durch Fällen einer Zinkperchloratlösung mit Ammoniak das Tetrammin erhalten. Behandelt man dies bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas, so addiert es leicht zwei weitere Moleküle. Die Tension der so erhaltenen Verbindung bildete in keiner Hinsicht ein Extrem; das Gleichgewicht stellte sich hier sehr leicht ein.

$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2, 6 \text{NH}_3$. Ber. NH_3 27.6. Gef. NH_3 28.5.

Temp.:	—8	—2.5	3	10	16	22	28	35	42°
Druck:	48	76	106	155	213	291	385	548	785 mm.

Zinknitrit mit 1 (?) Mol. Ammoniak.

Eine Mischung berechneter Mengen von festem Natriumnitrit und Zinkvitriol wird einige Tage bei Zimmertemperatur mit Alkohol digeriert, das entstehende Natriumsulfat wird abfiltriert und die Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck eingedunstet. Leitet man in die so konzentrierte Flüssigkeit Ammoniakgas, so scheidet sich hauptsächlich Ammoniumnitrit aus: dampft man aber zur Trockne, so erhält man einen Rückstand, der annähernd der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ entspricht, aber wohl auch etwas basisches Salz enthält.

0.0984 g Sbst.: 0.0474 g ZnO .

$\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$. Ber. Zn 41.40. Gef. Zn 40.08.

Dieser Rückstand nahm beim Behandeln mit Ammoniak etwa ein Molekül des Gases auf.

0.2560 g Sbst.: 16.76 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Temp.:	25	45	55	64	73	80	86°
Druck:	25	55	79	103	134	158	181 mm.

Nach Absaugen von etwas Ammoniak ergab sich folgende Kurve:

Temp.:	52	66	76	88	102	112	121	128°
Druck:	36	76	103	130	190	275	437	600 mm.

Diese Werte besitzen nicht den gleichen Grad von Zuverlässigkeit, wie die bei den anderen Verbindungen erhaltenen. Das Aussehen der Substanz

¹⁾ G. 40, II, 9.

ließ zu wünschen übrig und die Schräglage der Kurve deutet auf eine gewisse Anormalität; allerdings sind solche Schräglagen bei niederen Ammoniakaten keine Seltenheit. Immerhin haben die erhaltenen Resultate für die allgemeine Charakteristik einigen Wert.

Ameisensaures Zink mit 5 Mol. Ammoniak.

Ameisensaures Zink wurde durch zweistündiges Erhitzen auf 140° entwässert und dann bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas behandelt.

2.055 g Sbst. addierten 0.737 g NH_3 .

$(\text{HCO}_2)_2\text{Zn}$, 5 NH_3 . Ber. NH_3 35.41. Gef. NH_3 35.89.

Temp.:	8	14	19	23	28	36	42	46	51° .
Druck:	59	90	125	160	215	343	475	582	745 mm.

Essigsaures Zink mit 2 Mol. Ammoniak.

Wasserfreies Zinkacetat erhielten wir nach einer Methode, die der von Peter und de Rochefontaine¹⁾ angegebenen ähnlich ist; wir kochten das bei 150° entwässerte, etwas zersetzte Acetat im Soxhlet-Apparat mit Eisessig aus und erhielten nach einigen Stunden im unteren Kolben genügende Mengen des sehr schön krystallisierenden wasserfreien Acetats.

1.92 g Sbst. addierten 0.35 g NH_3 ; ber. für 2 Mol. 0.36 g.

Temp.:	104	114	118	122	130	136	138	145	147	148° .
Druck:	33	57	74	98	179	280	343	595	707	788 mm.

Die Kurve ist ein wenig steiler, als die Normalkurve; vielleicht tritt schon eine sehr geringe anderweitige Zersetzung ein.

Oxalsaures Zink mit 5 Mol. Ammoniak.

Zinkoxalat, das durch allmähliches Erwärmen auf 140° entwässert worden war, absorbiert beim Abkühlen mit kaltem Wasser, besser mit Eis, 5 Moleküle Ammoniak. Arbeitet man bei Sommertemperatur ohne Kühlung, so scheinen nur zwei Moleküle des Gases aufgenommen zu werden.

1.98 g Sbst. absorbierten ohne Kühlung 0.43 g, mit Kühlung 1.10 g NH_3 ; ber. für 2 Mol. NH_3 0.44 g; ber. für 5 Mol. NH_3 1.10 g.

Temp.:	-17	-13	-8	-6	-3	2	7	10	15° .
Druck:	40	63	106	130	174	248	335	398	536 mm.
Temp.:				18	21	22° .			
Druck:				639	743	780 mm.			

¹⁾ Bl. 42, 574 [1884].

Zinkrhodanid mit 2, 4 und 6 Mol. Ammoniak.

Eine wäßrige Lösung von Zinkrhodanid wurde mit konzentriertem Ammoniak versetzt, stark eingedampft, nochmals mit konzentriertem Ammoniak aufgenommen und eingedunstet. Aus der sehr konzentrierten Lösung schieden sich im Exsiccator sehr schöne große Krystalle ab, die über Natronkalk nicht verwitterten. Sie waren wasserfrei und stellten das Diammin dar.

0.3128 g Sbst.: 0.1432 g Zn S.
— 0.2318 g Sbst.: 35.06 cem
 ρ_{10}° -H₂SO₄.

Zn(CNS)₂, 2NH₃.

Ber. Zn 30.33, NH₃ 15.81.

Gef. » 30.65, » 14.59.

Die Substanz addiert bei Zimmertemperatur 2 Moleküle Ammoniak und geht in das Tetrammin über, in Eis addiert sie abermals 2 Moleküle Ammoniak und liefert das Hexammin.

1.55 g Sbst. addierten bei Zimmertemperatur 0.24 g NH₃, in Eis 0.43 g NH₃; ber. für 2 NH₃ 0.24 g; für 4 NH₃ 0.49 g.

Tension des Tetrammins:

Temp.: 31 45 57 64 72°

Druck: 20 44 84 126 202 mm.

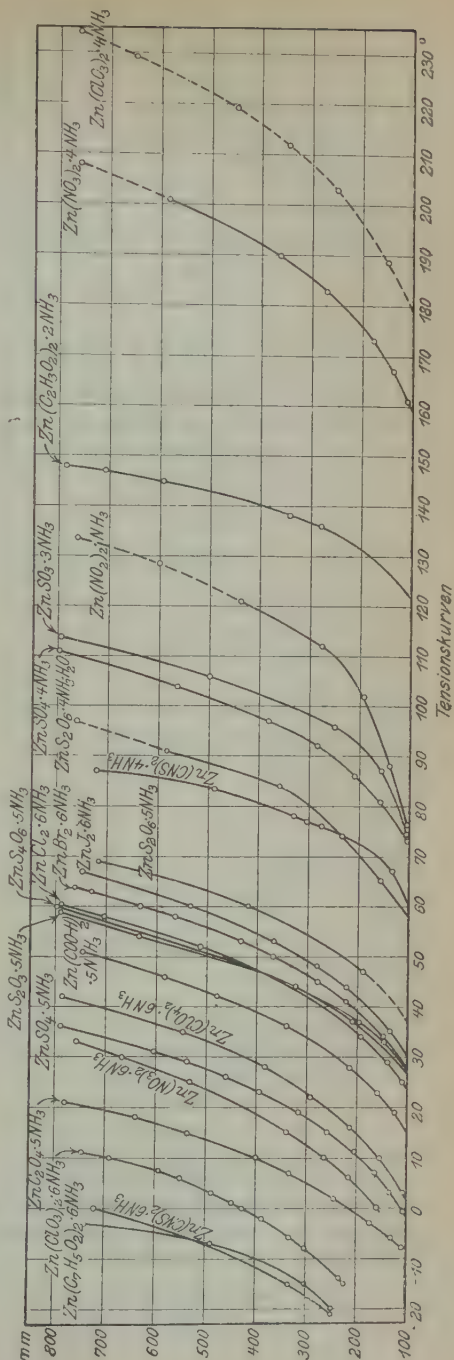
Temp.: 77 80 85 88°

Druck: 302 388 590 770 mm.

Tension des Hexamins:

Temp.: -21 -15 .0°

Druck: 250 335 718 mm.



Benzoesaures Zink mit 4 und 6 Mol. Ammoniak.

Benzoesaures Zink wird durch Umsetzung konzentrierter Lösungen von Natriumbenzoat und Zinksulfat wasserfrei erhalten. Es addiert bei Zimmertemperatur 4, in einer Kältemischung noch 2 Moleküle Ammoniak.

1.54 g Subst. addierten bei Zimmertemperatur 0.32 g NH_3 , in einer Kältemischung 0.55 g NH_3 ; ber. für 4 Mol. NH_3 0.34 g, für 6 Mol. NH_3 0.51 g.

Temp.:	—20	—15	—7	—3°.
Druck:	250	308	490	738 mm.

Die Dissoziationswärmen.

Aus der folgenden Tabelle ergibt sich die Reihenfolge der Haftfestigkeiten des Ammoniaks am Salz-molekül. Die Q-Werte wurden nach der Nernstschen Formel berechnet.

Verbindung	absolute Temp. der Dissoziation	Bildungswärme Q
$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3^1)$	507°	18.6 Cal.
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	481°	17.6 »
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 2\text{NH}_3$	420.5°	15.2 »
$\text{Zn}(\text{NO}_2)_2, \text{NH}_3$	406.5°	14.6 »
$\text{ZnSO}_3, 3\text{NH}_3$	386°	13.8 »
$\text{ZnSO}_4, 4\text{NH}_3^2)$	383°	13.7 »
$\text{ZnS}_2\text{O}_6, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	370°	13.0 »
$\text{Zn}(\text{CNS})_2, 4\text{NH}_3$	361°	12.8 »
$\text{ZnS}_2\text{O}_6, 5\text{NH}_3$	343°	12.1 »
$\text{ZnJ}_2, 6\text{NH}_3$	340°	12.0 »
$\text{ZnBr}_2, 6\text{NH}_3$	337°	11.9 »
$\text{ZnCl}_2, 6\text{NH}_3$	332.5°	11.7 »
$\text{ZnS}_4\text{O}_6, 5\text{NH}_3$	332°	11.7 »
$\text{ZnS}_2\text{O}_3, 5\text{NH}_3$	331°	11.7 »
$\text{Zn}(\text{CO}_2\text{H})_2, 5\text{NH}_3$	324.5°	11.4 »
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2, 6\text{NH}_3$	314°	11.0 »
$\text{ZnSO}_4, 5\text{NH}_3^2)$	308.5°	10.8 »
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	306°	10.7 »
$\text{ZnC}_2\text{O}_4, 5\text{NH}_3$	294°	10.2 »
$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3^1)$	284.5°	9.9 »
$\text{Zn}(\text{CNS})_2, 6\text{NH}_3$	274°	9.5 »
$\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2, 6\text{NH}_3$	270°	9.3 »

Anhang. Über einige Kupfer-Ammoniak-Verbindungen.

Die größte Ähnlichkeit mit den Ammoniakaten des Zinks hatten diejenigen des Kupfers gezeigt, sie sind z. B. neben denen des Zinks die einzigen, deren Halogenid-Ammoniak-Tensionen außerordent-

¹⁾ F. Ephraim und A. Jahnsen, B. 48, 46 [1915].

²⁾ F. Ephraim, Ph. Ch. 83, 213 [1913].

lich nahe aneinander liegende Werte ergaben, und deren Hexamminchlorat¹⁾ eine sehr beträchtliche Tension zeigt, während bei der anderen Gruppe, deren Repräsentant die Nickel-Ammine sind, bedeutende Unterschiede bei den Tensionen der Halogenid-Ammoniake auftreten und das Hexamminchlorat nur schwache Tension besitzt. Eine Erweiterung unserer Kenntnisse der Kupfer-Ammoniak-Verbindungen war daher wünschenswert, um zu sehen, wie weit die Ähnlichkeit mit den Zinkverbindungen und die Unähnlichkeit mit den Nickelverbindungen reicht.

Die Hexamine des Kupferchlorids, -bromids und -jodids hat Ephraim²⁾ bereits beschrieben. Ergänzend kann noch mitgeteilt werden, daß der zunächst schwache Anstieg der Tensionskurven, den Ephraim z. B. beim Jodid erörtert hat, auch beim Chlorid und Bromid regelmäßig zuerst auftrat. Diese Kurven nehmen aber alle eine ganz regelmäßige Form an, wenn man aus den Substanzen ein wenig Ammoniak absaugt; es ist daher wahrscheinlich, daß die beobachtete, stets bemerkbare Unregelmäßigkeit auf eine geringe Beimischung irgend einer Verunreinigung von höherem Ammoniakdruck zurückzuführen ist, vielleicht auf etwas Cuprosalz. Recht auffällig ist auch, und vielleicht auf die gleiche Ursache zurückzuführen, daß die absorbierte Ammoniakmenge, wenigstens beim Chlorid und Jodid, immer merklich unterhalb 6 Molekülen bleibt und oft 5.5 Moleküle nur wenig übersteigt. Es ist in dieser Verunreinigung aber keine Gefahr für die richtige Aufnahme der Kurve zu erblicken, denn wenn man durch Absaugen noch recht beträchtliche Ammoniakmengen aus der Substanz entfernt, so wird die Tension des Rückstandes nicht herabgesetzt, sie bildet sich stets in gleicher Weise wieder heraus. Es tritt hier keine Bildung fester Lösungen auf, die zuweilen das Kurvenbild beim Abbau so beträchtlich entstellt.

Nach Erkenntnis dieser Verhältnisse wurde eine reguläre Tensionskurve des Jodids dadurch erhalten, daß zuerst aus der zu untersuchenden Substanz soviel Ammoniak abgepumpt wurde, daß die beigemengte Verunreinigung völlig zersetzt war. Es ergab sich dann folgendes Kurvenbild:

Temp.:	56	76	86	90	93	98	106	113.5	120°.
Druck:	46	98	156	199	238	300	428	576	753 mm.

Diese Substanz enthielt übrigens nur 22.0 % NH_3 . Das Pentammin beansprucht 21.0 %, das Hexammin 24.3 %. Daß die Cuprijodid-Ammoniake an der Luft außer Ammoniak auch Jod abgeben, ist bereits von Richards und Oenslager³⁾ beobachtet worden.

¹⁾ Ephraim und Jahnsen, B. 48, 46 [1915]. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß die Verbindung $\text{BeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ nicht wiedererhalten werden konnte. Es scheint bei der Untersuchung eine instabile Form erhalten worden zu sein, die nicht jedesmal auftritt.

²⁾ Ph. Ch. 81, 513 [1913]. ³⁾ Am. 17, 302 [1895].

Kupferacetat mit 4 Mol. Ammoniak.

Wasserfreies Kupferacetat addierte, gemäß den Angaben der Literatur, 4 Moleküle Ammoniak; ein ammoniakreicheres Produkt soll nach Horn¹⁾ erst unterhalb -22° beständig sein.

Temp.:	0	24.5	37	44	51	58	65	73	78°.
Druck:	5	45	99	157	237	332	435	617	770 mm.

Kupferoxalat mit 5 Mol. Ammoniak.

Die bereits von Horn beschriebene hellblaue Verbindung zeigt langsamere Druckeinstellung als die anderen Ammine.

Temp.:	7	23.5	33	36°.
Druck:	7	212	528	665 mm.

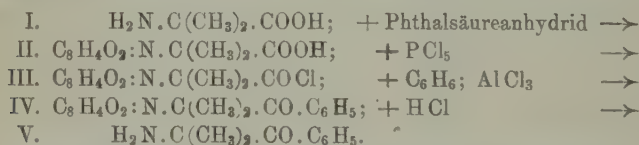
Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.

76. Paul Freytag: Über einige Abkömmlinge der α -Amino-methyl-essigsäure und α -Amino-diäthyl-essigsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. März 1915.)

In der Reihe der α -Aminoketone der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CRR}_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in welcher R und R_1 Alkyl bedeutet, ist bisher nur das niedrigste Glied $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (V.) durch die Untersuchungen S. Gabriels²⁾ bekannt; es wurde bereitet aus α -Amino-isobuttersäure (I.) auf einem Wege, dessen Verlauf aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:



Im Nachstehenden beschreibe ich Versuche, zwei homologe Aminosäuren, d. i.:

α -Amino-diäthyl-essigsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und

α -Amino-methyl-äthyl-essigsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$,

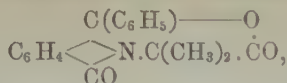
ähnlichen Umsetzungen zu unterwerfen.

Die Reaktionen nahmen im allgemeinen den erwarteten Verlauf. Es sei aber bemerkt, daß eine dem Körper IV entsprechende Ver-

¹⁾ Am. 35, 279 [1906]; 39, 195, 506 [1908].

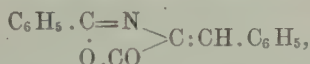
²⁾ B. 44, 60 [1911].

bindung in reinem Zustande aus der diäthylirten Aminosäure nicht zu erzielen war; dagegen ließ sich eine isomere Substanz isolieren, welche nach ihrem Verhalten bei der Spaltung als ein Lacton,



aufzufassen ist.

Derselbe Fünfring, der aus 3 C, O und N besteht, findet sich u. a. in den gelben Lactimiden von E. Erlenmeyer¹⁾, z. B.:



sowie in den von E. Mohr und Th. Geis²⁾ bzw. Fr. Stroschein³⁾ dargestellten Lactamen, z. B. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{N} \\ \text{O} \cdot \text{CO} \text{---} \text{C} \text{Me}_2, \end{array}$ die früher als Lactimone⁴⁾ bezeichnet wurden.

Ferner ergab sich, daß die Einwirkung des Benzols und Aluminiumchlorids auf die beiden Phthalimido-säurechloride teilweise auch derartig verläuft, daß ein Sauerstoffatom des Phthalylrestes durch 2 Phenyle ersetzt wird, also Körper der Formeln:



auftreten.

Als Ergebnis der Untersuchung ist also anzusehen, daß Phthalimido-säurechloride der angeführten Art bei der Behandlung nach dem Friedel-Crafts'schen Verfahren die Arylgruppe teils am Aminosäure-, teils am Phthalsäurerest aufnehmen.

Schließlich wurde festgestellt, daß die neuen Säurechloride im Gegensatz zu III. selbst im Vakuum bei der Destillation zerfallen unter Bildung von Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und ungesättigten Verbindungen, also eine Zersetzung erleiden, die der Körper III beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck erfährt.

I. Ausgangsmaterial.

Die α -Amino-diäthyl- und α -Amino-methyl-äthyl-essigsäure wurden nach N. Zelinsky und G. Stadnikoff dargestellt. Sie krystallisieren mit 1 Mol. Wasser, das sie bei 100° verlieren.

¹⁾ E. Erlenmeyer jun., A. 275, 3 [1893]; 307, 70 [1899]; B. 33, 2040 [1900].

²⁾ B. 41, 798 [1908]. ³⁾ B. 42, 2521 [1909]. ⁴⁾ J. pr. [2] 80, 532 [1909].

α -Amino-diäthyl-essigsäure.

2.2981 g Sbst. (nach 6 Stunden): Gef. 2.0196 g. Ber. 2.0206 g.
 1.2372 » » » 8 » » 1.0862 » » 1.0871 »

 α -Amino-methyl-äthyl-essigsäure.

6.0531 g Sbst. (nach 8 Stunden): Gef. 5.2515 g. Ber. 5.2460 g.
 0.6500 » » » 4 » » 0.5622 » » 0.5633 »

Die Diäthylaminosäure wird in die äquimolekulare Menge geschmolzenen Phthalsäureanhydrids allmählich eingetragen und auf 200° bis zum ruhigen Fließen erhitzt. (Bei der α -Amino-methyl-äthyl-essigsäure genügen 160°.) Man gießt sofort in eine vorgewärmte Schale, beim Erkalten tritt meist Erstarrung zu einer harten, porzellanartigen Masse ein. Bei der Diäthylverbindung mußten jedoch oft erst Kry-
 stalle eingepflegt und die noch knetbare Masse in dünner Schicht ausgebreitet werden, damit sie erstarrte.

Zur Reingewinnung der Phthalimidosäure wird die Schmelze pulverisiert und mit kaltem Wasser und mit Natriumcarbonat verrieben; eine etwas schleimige, weiße Masse (A) bleibt ungelöst. Aus dem Filtrat fällt man die Säuren mit Chlorwasserstoff aus.

Aus sehr viel Wasser¹⁾ krystallisieren sie in feinen, kurzen Nadeln, die zu federförmigen Büscheln zusammenschießen.

Die Silbersalze beider Säuren sind weiß und krystallinisch, das der Diäthylsäure bräunt sich beim Erhitzen bei 218° und schmilzt unter Zersetzung bei 232°.

Die α -Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure. $C_8H_4O_2:N.C(CH_3)(C_2H_5).COOH$, schmilzt zwischen 141½—143°.

0.1567 g Sbst.: 0.3618 g CO_2 , 0.0762 g H_2O . — 0.1884 g Sbst.: 9.3 ccm N (17°, 769 mm).

$C_{13}H_{13}O_4N$. Ber. C 63.16, H 5.26, N 5.67.

Gef. » 62.97, » 5.44, » 5.81.

0.2642 g Silbersalz: 0.0866 g AgCl.

$C_{13}H_{12}O_4NAg$. Ber. Ag 32.8. Gef. Ag 32.78.

α -Phthalimido-diäthyl-essigsäure, $C_8H_4O_2:N.C(C_2H_5)_2.COOH$, schmilzt bei 161—162°.

0.1475 g Sbst.: 0.3468 g CO_2 , 0.0785 g H_2O . — 0.1618 g Sbst.: 7.8 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{14}H_{15}O_4N$. Ber. C 64.37, H 5.75, N 5.36.

Gef. » 64.13, » 5.95, » 5.43.

Die oben erwähnten in Soda unlöslichen Rückstände (A) betragen etwa 1/10 der angewandten Aminosäuren. Sie können aus wenig Eis-
 essig oder viel Alkohol oder Wasser umkrystallisiert werden und be-

¹⁾ α -Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure löst sich zu etwa 0.9 g bei 100°, 0.29 g bei 22° in 100 ccm Wasser auf.

stehen aus den entsprechenden Diketopiperazinen, die aus 2 Mol Aminosäure unter Austritt von $2\text{H}_2\text{O}$ hervorgehen¹⁾, nämlich:

1. Bis-*gem*-methyl-äthyl-diketopiperazin,



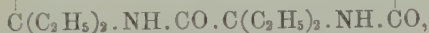
vom Schmp. $340\frac{1}{2}^\circ$, das in Tafeln oder dünnen Nadeln auftritt. 100 ccm Alkohol lösen bei 78° 1.80 g; bei 27° 0.60 g; 100 ccm Wasser bei 100° 0.51 g; bei 27° 0.24 g.

0.1483 g Sbst.: 0.3263 g CO_2 , 0.1195 g H_2O . — 0.1604 g Sbst.: 19.3 ccm N (16° , 770 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 60.61, H 9.09, N 14.14.

Gef. » 60.01, » 9.01, » 14.25.

2. Tetraäthyl-diketopiperazin,



vom Schmp. $346-346\frac{1}{2}^\circ$; pfeilschwanz-ähnliche Krystalle oder spindelförmige Nadeln. Es lösen 100 ccm absoluter Alkohol bei 78° 1.80 g, bei 26° 0.75 g; 100 ccm Wasser bei 100° 0.22 g, bei 26° 0.11 g.

0.1642 g Sbst.: 0.3808 g CO_2 , 0.1438 g H_2O . — 0.1623 g Sbst.: 16.9 ccm N (17° , 766 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 63.71, H 9.73, N 12.39.

Gef. » 63.36, » 9.8, » 12.21.

II. Darstellung der Säurechloride und ihre Umsetzung mit Benzol.

A. Versuche mit α -Phthalimido-diäthyl-essigsäure.

Zur Überführung in das Chlorid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{COCl}$, werden 10 g scharf getrockneter Säure im Fraktionskolben allmählich mit 8.5 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid gemischt; es entsteht unter Erwärmung und Chlorwasserstoff-Entwicklung eine Lösung. Man vertreibt das Phosphoroxychlorid im kochenden Wasserbade und setzt die Erhitzung im Vakuum solange fort, bis sich das überschüssige Pentachlorid im Ableitungsrohr bezw. in der Vorlage abgesetzt hat. Das zurückbleibende Chlorid krystallisiert allmählich bei starker Abkühlung. Zur Reinigung löst man es in der doppelten Menge trocknen, siedenden Ligroins, aus dem es durch Abkühlung in Eis nach einiger Zeit ausfällt; es wird dann auf Ton abgepreßt und nochmals aus trockenem Ligroin umkrystallisiert.

Das Chlorid bildet farblose Nadeln vom Schmp. $73-75^\circ$.

0.1460 g Sbst.: 0.0724 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$. Ber. Cl 12.68. Gef. Cl 12.26.

¹⁾ K. W. Rosemund, B. 42, 4470 [1909].

Umsetzungen des Chlorides mit Benzol.

1. α -Phthalimido-diäthyl-acetophenon.

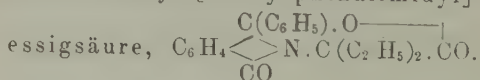
4 g Chlorid werden in 40 ccm trockenem Benzol allmählich mit 4 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und umgeschüttelt, wobei sich die Lösung erwärmt und violettbraun färbt. Am nächsten Tage gibt man Eisstücke, verdünnte Salzsäure und außerdem ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure hinzu. Die Färbung geht durch orange zu ziegelrot über. Das Benzol wird mit Dampf abgeblasen, wobei ein dickes Harz (A) verbleibt.

Zur Abspaltung der Phthalsäure wurde eine Probe des Harzes durch Erwärmen mit 33-prozentiger Kalilauge unter Zusatz von etwas Weingeist in das Kaliumsalz der entsprechenden Phthalaminsäure verwandelt und aus diesem die freie Säure durch Chlorwasserstoff gefällt. Mit starker Salzsäure gekocht geht sie fast vollkommen in Lösung; beim Erkalten und Kühlen mit Eis scheidet sich aus ihr Phthalsäure ab. Das Filtrat gibt eingedampft eine strahlig krystallisierende, leicht zerfließliche Substanz, die das erwartete α -Amino-diäthyl-acetophenon-chlorhydrat, $C_6H_5.CO.C(C_2H_5)_2.NH_2.HCl$, sein dürfte.

Die wäßrige Lösung gab mit Gold- und Platinchlorid in Wasser und Alkohol leicht lösliche Stäbchen. Mit Natriumpikrat fällt ein schwer lösliches Salz in gelben, schief abgeschnittenen Stäbchen aus. Mit Kalilauge schieden sich Öltröpfchen ab, die besonders in der Wärme deutlich Fettamingeruch verbreiteten und sich mit Dampf abblasen ließen.

Hiernach dürfte also in dem Harz α -Phthalimido-diäthyl-acetophenon enthalten sein, und zwar befindet es sich offenbar in den alkohollöslicheren Anteilen; denn aus den in Alkohol schwerer löslichen Teilen wird die folgende Substanz erhalten.

2. Lacton der Phenyl-[α -oxy-phthalimidyl]-diäthyl-



Das Harz (A) wird zweimal aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei man in etwa 20% Ausbeute 0.9 g weiße, flache Nadeln vom Schmp. 133—134° erhält.

0.1647 g Sbst.: 0.4500 g CO_2 , 0.0883 g H_2O . — 0.1727 g Sbst.: 6.2 ccm N (19°, 760 mm).

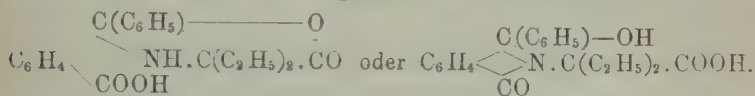
$C_{30}H_{19}O_3N$. Ber. C 74.76, H 5.92, N 4.36.

Gef. » 74.52, » 6.00, » 4.14.

Die Spaltung des Körpers in Benzoyl-benzoesäure und α -Amino-diäthyl-essigsäure kann auf folgenden Wegen ausgeführt werden.

Es wurden 2 g der Substanz mit 1½ cem 33-prozentiger Kalilauge, 5 cem Wasser und 5 cem Alkohol auf dem Wasserbade einige Minuten gekocht. Die erkaltete Flüssigkeit zeigt 2 Schichten: die obere, ein in Lauge schwer lösliches Kaliumsalz, wird abgehoben, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt. Als weißliche Emulsion fällt eine Säure aus, die bald erstarrt. Man wäscht sie mit Wasser, löst noch einmal in Ammoniak, filtriert von Spuren ungelöster Substanz ab und fällt von neuem mit Salzsäure. Die zuerst teigig ausfallende Masse wird sofort hart. 0.83 g ergaben, in 5 cem absolutem Alkohol heiß gelöst, beim Erkalten 0.8 g schief abgeschnittener Plättchen und breiter Stäbchen.

Nach leichter Sinterung gegen 199° schmilzt er bei 201° unter langsamem Perlen. Die vorliegende Säure hat die Formel:



0.1514 g Sbst.: 0.3925 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1692 g Sbst.: 6.1 cem N (17°, 752 mm).

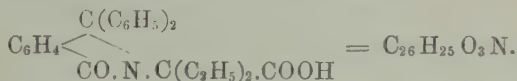
C₂₀H₂₁O₄N. Ber. C 70.76, H 6.24, N 4.13.

Gef. » 70.70, » 6.31, » 4.15.

Diese Säure wird durch zweistündiges Kochen mit 20 Teilen 5-prozentiger Salzsäure zu Benzoyl-benzoesäure und α -Amino-diäthyl-essigsäure hydrolysiert.

Derselbe Erfolg wird auch ohne intermediäre Herstellung der obigen Säure erzielt, wenn man 2 g Lacton in 8 cem Eisessig mit 6 cem rauchender Salzsäure im Einschlußrohr 3 Stunden lang auf 138° erhitzt.

3. Diphenyl-phthalimidyl-diäthyl-essigsäure,



10 g α -Phthalimido-diäthyl-essigsäure werden mit 8 g Pentachlorphosphor chloriert, das Chlorid in 60 cem trockenem Benzol gelöst, allmählich 20 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugegeben und das Ganze in einem Kolben mit Rückflußkühler 2 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig Eiswasser und verdünnte Salzsäure hinzugefügt und das überschüssige Benzol mit Dampf abgeblasen. Das hinterbleibende Harz extrahiert man wiederholt mit heißem, wäßrigen Ammoniak. Aus dem Auszug schlägt Salzsäure 3 g Substanz nieder. Sie kann aus viel verdünntem Alkohol, etwa der 10-fachen Menge Eisessig oder Benzol umkrystallisiert werden, ist

leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Essigäther und Ligroin, schwer dagegen in Äther und Petroläther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Körper mit grünlichgelber Farbe gelöst und gleicht hierin dem Phthalophenon. Er bildet regelmäßige, sechsseitige, langgestreckte Krystalle, die bei 254° unter Blasenbildung zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

0.1611 g Sbst.: 0.4614 g CO_2 , 0.0933 g H_2O . — 0.1822 g Sbst.: 5.8 ccm N (22° , 763 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 78.16, H 6.31, N 3.51.

Gef. » 78.11, » 6.33, » 3.64.

Beim 3-stündigen Erhitzen von 0.5 g Substanz in je 5 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 140° wurden als Spaltungsprodukte Phthalophenon und α -Amino-diäthyl-essigsäure nachgewiesen.

B. Versuche mit α -Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure.

Die Chlorierung geschah in der üblichen Weise mit Phosphorpentachlorid. Nach dem Abdestillieren des Oxychlorides blieb ein völlig klarer Sirup zurück, der auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Aus Lösungen in Ligroin fiel er stets als Öl wieder aus; beim Destillieren im Vakuum zersetzte er sich zum allergrößten Teil. Die Analyse ergab:

0.2011 g Sbst.: 0.1107 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N.C(CH}_3\text{)(C}_2\text{H}_5\text{).COCl}$. Ber. Cl 13.35. Gef. Cl 13.61.

Chlorid, aus 10 g Säure bereitet, wurde in 50 ccm Benzol gelöst und 15 g Aluminiumchlorid fein gepulvert allmählich hinzugegeben, dann das Ganze 1 Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Abkühlen gießt man die Flüssigkeit in Eiswasser, gibt Salzsäure hinzu, bläst das Benzol mit Dampf ab und kocht nach Entfernung der salzsauren Flüssigkeit das zurückbleibende Harz mit etwas Wasser, um Phthalimid zu entfernen. Mit gewöhnlichem Alkohol verrieben, ergab das Harz 2.5 g einer krystallinischen, orange gefärbten Masse. Aus Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol umkrystallisiert, bildete sie rhombische Säulen vom Schmp. 283° (S).

Weitere Mengen derselben Substanz wurden aus der alkoholischen Lösung gewonnen, indem man sie zunächst zum Sirup eindunstete, dann durch Krystallisation aus sehr verdünntem Alkohol oder Essigsäure in zwei Fraktionen zerlegte: der zuerst anschießende Anteil besteht aus S: aus der späteren Krystallfraktion wurde ein unter 100° schmelzender Körper (K) isoliert.

Letzterer schießt aus absolutem Alkohol in großen, langgestreckten, sechsseitigen Plättchen vom Schmp. $78-80^{\circ}$ an. Nach Spaltung und Analyse war es das erwartete α -Phthalimido-methyl-äthyl-acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{:N.C(CH}_3\text{)(C}_2\text{H}_5\text{).CO.C}_6\text{H}_5$.

0.1269 g Sbst.: 0.8484 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 759 mm).

C₁₉H₁₇O₃N. Ber. C 74.23, H 5.58, N 4.56.

Gef. » 74.88, » 5.36, » 4.60.

0.25 g Substanz K wurden in je 2.5 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure im Einschlußrohr 1½ Stunde im Nylolbad erhitzt. Nach dem Abkühlen dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser verrieben und von der Phthalsäure abfiltriert. Das Filtrat bringt man von neuem zur Trockne. Es erstarrt zu einer radialstrahligen, schwach gefärbten Masse und besteht, wie aus der Analyse des Pikrats zu schließen ist, aus α-Amino-methyl-äthyl-acetophenon-chlorhydrat, C₆H₅.CO.C(CH₃)(C₂H₅).NH₂.HCl.

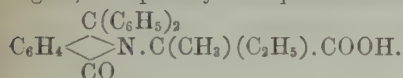
Seine wäßrige Lösung gibt mit Gold- und Platinchlorid in kurzen Stäbchen krystallisierende Salze, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Das Pikrat fällt in gelben, schwer löslichen, prismatischen Stäbchen aus, die meist zu Sternchen angeordnet sind. Es schmilzt bei 193°.

0.0431 g Sbst.: 4.0 ccm N (18°, 756 mm).

C₂₅H₂₀O₁₀N₄. Ber. N 10.45. Gef. N 10.69.

Die freie Base bildet Öltröpfchen.

Das Produkt (S) vom Schmp. 283° kann man aus dem Harz einfacher auf Grund seiner Löslichkeit in heißem Ammoniak und seiner Schwerlöslichkeit in Äther gewinnen; es bildet sich anscheinend in größerer Ausbeute, wenn man die Menge des Aluminiumchlorids und die Dauer des Erhitzens (3 Stunden) erhöht. Es konnten alsdann aus 10 g Säure 4.2 g dieses Körpers (S) isoliert werden. Er ist, wie Analyse und Spaltung in Phthalophenon und Aminosäure ergibt, Diphenyl-α-phthalimidyl-methyl-äthyl-essigsäure,



0.1432 g Sbst.: 0.4091 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1748 g Sbst.: 5.2 ccm N (24°, 765 mm).

C₂₅H₂₃O₃N. Ber. C 77.88, H 6.02, N 3.64.

Gef. » 77.91, » 6.21, » 3.38.

Die Säure krystallisiert aus Alkohol in kleinen rhombischen Säulen, aus Benzol in feinen Nadeln, fällt durch Salzsäure aus ihrer Lösung in Ammoniak in kleinen Nadelchen aus, die sich zu Flocken zusammenballen, und löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, dagegen schwer in Petroläther und Schwefeläther. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine grüne Lösung.

Sie wird in Phthalophenon und α-Amino-methyl-äthyl-essigsäure gespalten.

III. Zerfall der α -Phthalimido-dialkyl-essigsäure-chloride bei der Destillation.

A. 22 g α -Phthalimido-diäthyl-essigsäure wurden mit 18 g Phosphorpentachlorid bis zur Verflüssigung erwärmt; dann entfernt man im Vakuum bei 100° das Phosphoroxychlorid. Nach Auswechslung der Vorlage wird das Produkt im Vakuum vorsichtig über freier Flamme weiter erhitzt: es tritt eine energische Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Ist die Reaktion beendet, so bleibt ein gelbgrünlisches Öl zurück, das man überdestilliert. In der Vorlage erstarrt es schnell zu einer schwach gelblichen, krystallinischen Masse (17.5 g). Der Körper ist außer in Wasser in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und schießt aus viel Wasser oder aus der 5-fachen Menge gewöhnlichen Alkohols oder 50-proz. Essigsäure in Nadeln an. Mit Wasserdampf destilliert¹⁾ bildet er fettglänzende, borsäure-ähnliche Schüppchen; sie schmelzen bei 83° zu einer gelbgrünen Flüssigkeit, sind flüchtig, haben einen eigenartigen, betäubenden Geruch. Sie sind γ -Phthalimido-penten, $C_8H_4O_2:N.C(C_2H_5):CH.CH_3$.

0.1519 g Sbst.: 0.4049 g CO_2 , 0.0861 g H_2O . — 0.1447 g Sbst.: 0.3865 g CO_2 , 0.0778 g H_2O . — 0.1547 g Sbst.: 0.4117 g CO_2 , 0.0860 g H_2O . — 0.1277 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. C 72.52, H 6.09, N 6.51.
Gef. » 72.70, 72.85, 72.58, » 6.84, 6.02, 6.22, » 6.52.

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird die Verbindung in Phthalimid und Diäthylketon gespalten, das am Siedepunkt und durch Analyse erkannt wurde.

B. In derselben Weise wie aus der Diäthylverbindung wurde aus α -Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäurechlorid ein ungesättigter Körper gewonnen, nur mußte bei seiner Herstellung die Zersetzung im Vakuum langsamer geleitet oder zweckmäßiger bei gewöhnlichem Druck vorgenommen werden. Unter 16 mm Druck bei 215° überdestilliert erstarrte er krystallinisch und wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. In Aussehen und Verhalten gleicht er völlig seinem Homologen. Er schmilzt bei 90°, hat die Formel $C_{12}H_{11}O_2N$, ist also β -Phthalimido-buten, $C_8H_4O_2:N.C(CH_3):CH.CH_3$, oder $C_8H_4O_2:N.C(C_2H_5):CH_2$.

0.1206 g Sbst.: 0.3172 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.1734 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N$. Ber. C 71.61, H 5.51, N 6.97.
Gef. » 71.73, » 5.70, » 6.96.

¹⁾ Im Destillationskolben scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die aus dem Anhydrid der Aminosäure, $[C_8H_4O_2:N.C(C_2H_5)_2.CO]_2O$ (Pfähler, B. 46, 1706 [1913], bestehen.

Wird zu γ -Phthalimido-penten, $C_8H_4O_2:N.C(C_2H_5):CH.CH_3$, in Chloroform unter Eiskühlung Brom gegeben, so tritt augenblicklich Entfärbung ein. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuumexsiccator hinterbleibt eine harte, krystallinische Masse, die sich leicht in Benzol, Ligroin, Alkohol, Eisessig und Petroläther löst. Beim Umkrystallisieren wird jedoch stets Bromwasserstoff, offenbar durch Gegenwart von Spuren Wasser, abgespalten; alsdann tritt weitere Zersetzung ein, und man erhält als Rückstand Phthalimid, indem gleichzeitig der zu Tränen reizende Geruch bromierter Ketone auftritt. Eine Reindarstellung des Produkts mißglückte.

Bei der zweiten Verbindung, β -Phthalimido-buten, wurde die Menge des addierten Broms genauer bestimmt; auch gelang es, mehrere Derivate zu isolieren.

0.2220 g Substanz wurden in Chloroform mit einigen Kubikzentimetern Jodkaliumlösung versetzt und Bromwasser bestimmten Gehalts solange hinzuließen gelassen, bis sich bleibend Jod²abschied, das mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitriert wurde. Das verbrauchte Brom entsprach einer Menge von 21.82 ccm Thiosulfatlösung, während sich für 2 Atome Brom 22.08 ccm berechnen.

Es war also ein Dibromkörper entstanden.

Zur Isolierung des Dibromkörpers wurde 1 g ungesättigter Verbindung in 5 ccm trockenem Benzol mit 1 Mol. Brom in Benzol versetzt und die farblos gewordene Mischung im Vakuum ohne Erwärmung verdunstet. Die hinterbliebene Krystallkruste schießt aus 20 ccm trockenem Ligroin in glänzenden Blättchen vom Schmp. 77—78° an, die aus β -Phthalimido-dibrom-butan, $C_8H_4O_2:N.CBr(C_2H_5).CH_2Br$ oder $C_8H_4O_2:N.CBr(CH_3).CHBr.CH_3$, bestehen.

0.1341 g Sbst. (im Vakuum über Schwefelsäure getr.): 0.1395 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_2NBr_2$. Ber. Br 44.3. Gef. Br 44.27.

Über den Schmelzpunkt auf 100° im Vakuum erhitzt, spaltet die Substanz Bromwasserstoff ab. Dann wird über freier Flamme weiter destilliert, wobei ein farbloses Öl übergeht, das bald krystallinisch erstarrt. Das Produkt ist ein Gemisch, das auf dem Wasserbade nur zum Teil schmilzt. Durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther konnte jedoch nur ein Anteil rein und in genügender Menge gewonnen werden. Dieser bildet schief abgeschnittene Stäbchen und schmilzt bei 92—93°, während der Schmelzpunkt des anderen über 130° liegt. Die Analyse des ersteren stimmt auf β -Phthalimido-brom-buten, $C_8H_4O_2:N.C_4H_6Br$.

0.1481 g Sbst.: 0.0993 g AgBr.

$C_{12}H_{10}O_2NBr$. Ber. Br 28.55. Gef. Br 28.53.

77. Emil Votoček und J. Červený: Über Epifucose.

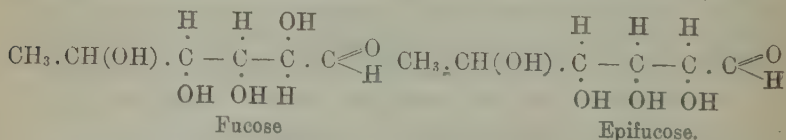
(Eingegangen am 23. März 1915.)

Die vorliegende kleine Untersuchung liefert einen weiteren Beitrag zur Vervollständigung unserer Kenntnisse in der Reihe der Methylpentosen, $C_6H_{12}O_5$. Von den 16 stereochemisch möglichen aldehydischen Isomeren ist bisher noch nicht einmal die Hälfte bekannt geworden, nämlich die folgenden: Rhamnose, Isorhamnose (epimer mit Rhamnose), Chinovose, Fucose, Rhodeose (Antilogon der Fucose), Epirhodeose und Isorbhodeose (Antilogon der Isorhamnose). Zu diesen Zuckerarten gesellt sich nunmehr die Epifucose, welche wir im vorigen Sommer durch indirekte Epimerisation der Fucose, d. h. durch Umlagerung der Fuconsäure mittels Pyridins und Reduktion des Lactones der erhaltenen Epifuconsäure mit Natriumamalgame dargestellt haben.

Wir erhielten die Epifucose in Form eines dicken, nur schwach gelblichen, süßen Sirups, der trotz halbjährigen Stehens nicht kristallisierte (ebenso wie dies der Fall war bei der seinerzeit in unserem Laboratorium dargestellten Epirhodeose)¹⁾. Der Zucker ist linksdrehend.

Die Kostbarkeit des Materiales erlaubte uns eine eingehende Untersuchung der Epifucose nicht, und wir haben uns nur damit begnügen müssen, daß wir das ungefähre Drehungsvermögen des Zuckers bestimmten und ihn in zwei Osazone, nämlich das Phenylsazon und das *p*-Bromphenylsazon, überführten.

Beide Osazone waren identisch mit den entsprechenden Osazonen der Fucose, wie dies vorausszusehen war in Anbetracht dessen, daß es sich nach der Art der Darstellung um epimere Zuckerarten handelt:



Mit alkoholischer α -Naphthol-Lösung und konzentrierter Schwefelsäure lieferte die Epifucose eine fuchsinrote Färbung, mit Aceton und konzentrierter Salzsäure im Wasserbade erwärmt zeigte sie die für die Methylpentosen charakteristische kirschrote Färbung (Reaktion von Rosenthaler). Mit 12-prozentiger Salzsäure destilliert gibt der Zucker Methyl-furol.

¹⁾ Votoček und Krauz, B. 44, 362 [1911].

Experimentelles.

Umlagerung der Fuconsäure in Epifuconsäure.

Sie wurde auf bekannte Art bewerkstelligt: 11.5 g Fuconsäure-lacton, 11.5 g Pyridin und 115 ccm Wasser wurden etwa 3 Stunden im Autoklaven auf 130° erhitzt, dann mittels Ätzbaryts weiter verarbeitet. Das erhaltene Gemenge von fuconsaurem und epifuconsaurem Barium wurde auf Grund der geringeren Löslichkeit des ersteren Salzes durch mehrmals wiederholte Krystallisation aus Wasser resp. Fällung der wäßrigen Lösung mit Alkohol getrennt. Die Trennungsoperationen wurden mikroskopisch verfolgt resp. kontrolliert, da ja die beiden Bariumsalze unter dem Mikroskop ein ganz verschiedenes Bild liefern: Während nämlich das fuconsaure Barium grobe, viereckige Gebilde zeigt, besteht das epifuconsaure Salz aus feinen, langen, büschelartig gruppierten Nadelchen. Die Reinigung wurde so lange fortgeführt, bis das Episalz unterm Mikroskope ausschließlich Nadelchen aufwies.

Das nicht veränderte fuconsaure Salz wurde immer wieder auf Fuconsäure-lacton verarbeitet und von neuem mit Pyridin umgelagert. Es zeigte sich, daß die Epimerisierung besser bei 145—150° (4-stündiges Erhitzen) verläuft.

Aus dem Bariumsalze wurde die freie Epifuconsäure und durch Abdampfen ihr Lacton dargestellt, welches über konzentrierter Schwefelsäure im Exsiccator fest erstarrte. Es wurde direkt zur Darstellung der Epifucose verwendet.

Epifucose.

Das oben erwähnte Lacton wurde nach bekannter Vorschrift mittels Natriumamalgams reduziert. Nach der Entfernung des Natriumsulfates usw. erhielten wir den neuen Zucker als einen zähen Sirup, der im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure recht hart wurde. Die mit dem harten Sirup vorgenommene, freilich nur approximative Bestimmung des Drehvermögens ergab ein $[\alpha]_D = \text{etwa } -9^\circ$, während seinerzeit für die sirupöse Epirhodeose etwa $+12^\circ$ gefunden worden war.

Das durch Erhitzen mit wäßrigem Phenylhydrazin-acetat entstandene Phenyllosazon der Epifucose war nach dem Reinigen aus 50-prozentigem Alkohol, Trocknen und Auswaschen mit Benzol hübsch gelb und schmolz — rasch erhitzt, resp. in vorgewärmtes Bad eingetaucht — unter Zersetzung vollständig zwischen 177—178°, also bei derselben Temperatur als das Fucosazon.

Das auf analoge Weise dargestellte und gereinigte *p*-Bromphenyllosazon der Epifucose schmolz bei 204°, zeigte also denselben

Schmelzpunkt wie das entsprechende Osazon der Rhodeose und der Fucose¹⁾.

Zum Schlusse noch einige Worte über den von mir eingeführten Begriff der Epimerie für jenes sterische Verhältnis der Zuckerarten resp. Aldonsäuren, das der Glucose und Mannose resp. Gluconsäure und Mannonsäure entspricht. Hr. E. Fischer hat ihn seinerzeit²⁾ als überflüssig bezeichnet und abgelehnt. Dazu kann ich nur erwähnen, daß nicht alle Forscher in dieser Nomenklatur-Frage seiner Meinung sind. H. B. Tollens findet meinen Vorschlag praktisch und gebraucht den Begriff der Epimerie (Privatmitteilung). Die HHrn. P. Jacobson und R. Stelzner sind derselben Ansicht, denn sie sagen ja in dem Meyer-Jacobsonschen großen Lehrbuche der organischen Chemie (zweite Auflage Teil II, S. 912): »Neuerdings ist der zweckmäßige Vorschlag gemacht worden³⁾, jene Konfigurationsbeziehung von Diastereomeren als »Epimerie« zu bezeichnen und in den Namen der einzelnen Verbindungen durch die Vorsilbe »Epi« zum Ausdruck zu bringen«. Die genannten Herren Autoren machen davon in dem in Rede stehenden Lehrbuche ausgiebigen Gebrauch, wie im weiteren Texte (z. B. Seiten 913, 952, 955, 958, 973, 988, 991) zu ersehen ist.

Was endlich meinen angeblichen Versuch, für optische Antipode die Vorsilbe »anti« einzuführen (Antirhamnose, Antirhamnonsäure) betrifft, so kann ich darauf aufmerksam machen, daß nicht ich es war, der diese Vorsilbe im genannten Sinne zum erstenmal gebraucht hatte. Wird doch in den von Tollens verfaßten Nachträgen zum Artikel »Zucker« des Ladenburgschen Handwörterbuches der Chemie (erschienen im Jahre 1895) das Antilogon des gewöhnlichen Fruchtzuckers auch als Antilävulose bezeichnet. In der neueren Literatur findet man anstatt der Vorsilbe »Anti« für inaktive nicht spaltbare Gebilde des Mesoweinsäure-Typus fast nur das Präfix »Meso«, und es wäre zu empfehlen, diese letztere Vorsilbe ausschließlich zu gebrauchen.

(Organ. Laborat. der k. k. böhm. Techn. Hochschule zu Prag.)

¹⁾ Dies letztere *p*-Bromphenylosazon, das in der Literatur nicht beschrieben ist, stellte ich auf gewöhnliche Weise aus krystallisierter Fucose dar. Es wurde mit Benzol gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 204°.

²⁾ B. 45, 3761 [1912].

³⁾ Votoček, B. 41, 360 [1911].

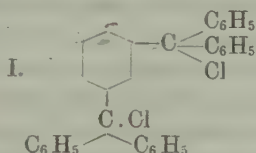
78. W. Schlenk und Max Brauns: Zur Frage der Metachinoide.

(13. Mitteilung über Triarylmethyle.)

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. März 1915.)

Das Problem der Existenz *meta*-chinoider Verbindungen wurde in letzter Zeit von O. Stark und seinen Mitarbeitern an einem interessanten Untersuchungsobjekt von neuem einer Untersuchung unterworfen. In 4 Abhandlungen ¹⁾ behandelte Stark nämlich die Frage, zu welchem Produkt Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid (I.) führt, wenn ihm durch Metall das Halogen entzogen wird.

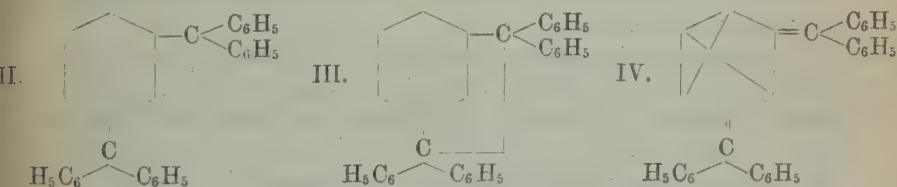


Unter der Voraussetzung, daß diese Halogen-Entziehung ohne besondere Komplikationen sich durchführen läßt, kann man mit drei verschiedenen Möglichkeiten rechnen:

1. Es ist denkbar, daß ein Bis-triarylmethyl der Formel II mit zwei Atomen dreiwertigen Kohlenstoffs entsteht.

2. Die Halogen-Entziehung könnte möglicherweise unter Bildung eines allerdings ungewöhnlichen Ringes zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff der Formel III führen.

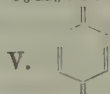
3. Unter der Voraussetzung der Existenzmöglichkeit *meta*-chinoider Valenzanordnung am substituierten Benzolring ist die Bildung eines »Metachinoids« denkbar, welchem etwa die Formel IV entspräche.



Als Resultat ihrer Arbeiten teilten O. Stark und seine Mitarbeiter zunächst mit, daß das oben genannte Tetraphenyl-xylylendichlorid (I.) bei der Halogen-Entziehung einen Kohlenwasserstoff liefert, der in Lösung und in festem Zustand intensiv gelb gefärbt ist, in Lösung stark fluoresziert, gegen Sauerstoff fast ganz indifferent

¹⁾ B. 46, 659, 2252, 2542 [1913]; 47, 125 [1914].

ist — somit alle typischen Eigenschaften des isomeren Tetraphenyl-*p*-xylylen (V.) von Thiele besitzt. Da auch die ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung zu Werten führte, welche einer monomolekularen Modifikation der Verbindung entsprechen, hielt Stark das Vorliegen eines Metachinoids für sicher erwiesen.

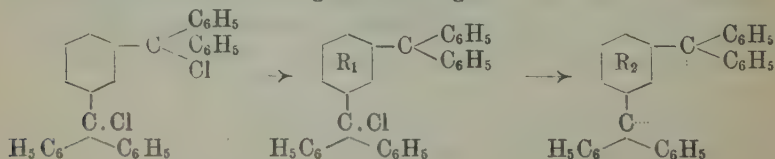


In der letzten Abhandlung teilten nun Stark und Klebahn mit, daß im Gegensatz zu den Resultaten der früheren Versuche bei der Behandlung der Halogenverbindung mit Metall häufig ein Produkt entsteht, das in festem Zustand nicht (wie früher beobachtet) gelb, sondern farblos ist, eine Tatsache, welche durch Annahme eingetretener Polymerisation des Metachinoids sich erklären soll.

Einem in dieser letzten Abhandlung an interessierte Kollegen gerichteten Ersuchen, sich mit demselben Thema zu befassen, haben wir um so lieber Folge geleistet, als der eine von uns schon vor dem Erscheinen der ersten Abhandlung von Stark die Absicht hatte, sich mit dem hier gebotenen Valenzproblem zu beschäftigen.

Zu unserer Überraschung waren die Ergebnisse unserer Untersuchung, die wir auf Grund peinlichster Sorgfalt in allen Punkten der experimentellen Ausführung für einwandfrei halten, vollkommen andere als die von O. Stark und seinen Mitarbeitern. Unsere Resultate lassen mit Sicherheit erkennen, daß der Kohlenwasserstoff, welcher bei der Einwirkung von Metall auf das Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid entsteht, nicht *meta*-chinoid ist, sondern im Molekül zwei Atome dreiwertigen Kohlenstoffs enthält.

Das von uns in vielfach wiederholten Versuchen gewonnene Resultat ist nämlich folgendes: Die Einwirkung von Metall (Kupferbronze, molekulares Silber) auf die benzolische Lösung des Dichlorids führt in einer deutlich gestuften Reaktion zunächst zur Entziehung von einem Atom Chlor, dann zur Entziehung des zweiten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen diese beiden Reaktionsphasen sich abwickeln, sind so verschieden groß, daß man mit Leichtigkeit die beiden Stufen der Halogenentziehung:



Die Eliminierung des zweiten Atoms Chlor aus dem Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid erfordert eine viel energischere Behandlung mit Metallpulver als die Entziehung des ersten Halogenatoms. Wir haben wiederholt benzolische Lösungen des Dichlorids tagelang unter Kohlensäure im zugeschmolzenen Gefäß mit viel molekularem Silber geschüttelt, ohne daß die Lösung die gelbe Farbe des oben beschriebenen einwertigen Radikals änderte. Indessen gestaltet sich die völlige Halogenentziehung einfach bei Anwendung höherer Temperatur. Beim Kochen einer benzolischen Lösung von Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid mit Kupferbronze (unter Kohlensäure) beobachtet man nämlich, daß die anfänglich gelbe Lösung des zuerst gebildeten einwertigen Radikals nach einiger Zeit tief violett wird infolge Bildung von Tetraphenyl-*m*-xylylen, dem halogenfreien Produkt.

Die Lösung dieses zweiwertigen Radikals, eines Bis-triarylmethyls, besitzt, wie erwähnt, violette Farbe; in dünner Schicht ist sie blau. Sie gleicht also ungefähr der Lösung von Tri-biphenylmethyl. Ihr Spektrum zeigt ein intensives Band bei 2576—636, das scharf abgeschnitten ist gegen das Rot, weniger scharf gegen Grün. Der ungesättigte Zustand der Verbindung geht hervor aus dem Verhalten gegen Sauerstoff. Beim Schütteln der Lösung mit Luft verschwindet die Violettffärbung augenblicklich, ohne wiederzukehren.

Durch Konzentrierung der Lösung des Bis-triarylmethyls läßt sich ein bei der Analyse auf die erwartete Formel $C_{32}H_{24}$ stimmender Kohlenwasserstoff leicht isolieren, der aber nicht mehr identisch ist mit dem freien Bis-triarylmethyl; denn er ist vollkommen farblos, und seine Lösungen in siedendem Xylol oder Anisol (in niedriger siedenden Solvenzien, z. B. Benzol, ist die Substanz fast vollkommen unlöslich), sind ebenfalls nicht gefärbt. Es liegt also offenbar ein kompliziertes Kondensationsprodukt vor, dessen Bildung in Anbetracht des Zwangszustandes, in welchem sich das freie, doppelt ungesättigte Radikal befinden muß, nicht Wunder nehmen kann.

Die großen Widersprüche, welche zwischen den oben wiedergegebenen Resultaten unserer Versuche und den Ergebnissen der Untersuchungen von Stark bestehen, scheinen sich unseres Erachtens im wesentlichen aus zwei verschiedenen Umständen zu erklären, nämlich daraus, daß Stark nicht ganz reines Ausgangsmaterial verwendete, und dann daraus, daß er bei seinen Experimenten nicht für genügenden Ausschluß des Sauerstoffs gesorgt hat.

Was den ersten Punkt, die nicht genügende Reinheit des Ausgangsmaterials, anlangt, so glauben wir, daß Folgendes feststeht: Die große Ähnlichkeit, welche die von Stark erhaltenen Lösungen der (vermeintlich *meta*-chinoiden) entchlorten Reaktionsprodukte mit

Thieles Tetraphenyl-chinodimethan besaßen, rührte davon her, daß letzterer Kohlenwasserstoff selbst auch tatsächlich vorhanden war. Schon minimale Mengen dieses Körpers verursachen die von Stark beobachtete goldgelbe Fluorescenz der Lösung. Niemals hingegen tritt diese Fluorescenz auf, wenn man Lösungen des Kohlenwasserstoffs herstellt aus Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid, das unbedingt frei ist von der isomeren *para*-Verbindung. Ein absolut reines *m*-Dichlorid läßt sich aber, wodurch obige Ansicht erhärtet wird, auf dem von Stark eingeschlagenen Wege nach unseren zahlreichen Versuchen überhaupt kaum bekommen. Wenn wir nämlich zum Aufbau unserer Verbindung von einer Isophthalsäure ausgingen, die durch Oxydation von *m*-Xylol gewonnen war, und wegen des unvermeidbaren Gehaltes dieses Kohlenwasserstoffes an *p*-Xylol etwas Terephthalsäure enthielt, so konnten wir trotz sorgfältiger Reinigung dieser Isophthalsäure (über das Bariumsalz) und ihres Dimethylesters (durch häufiges Umkrystallisieren) kein Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid erhalten, dessen Lösung beim Behandeln mit Metallpulver nicht die erwähnte Fluorescenz zeigte. Die Angaben von Stark lassen aber erkennen, daß seine Substanzen aus einer ursprünglich terephthalsäurehaltigen Isophthalsäure dargestellt waren.

Unsere weitere Vermutung, daß bei den Versuchen Starks der Luftsauerstoff nicht genügend ausgeschlossen war, gründet sich darauf, daß der genannte Autor wiederholt die relativ große Luftbeständigkeit seines Reaktionsproduktes, des halogenfreien Kohlenwasserstoffes, betonte. So schreibt er an einer Stelle: »Bei tagelangem Durchleiten von Sauerstoff tritt allmählich Aufhellung der Färbung (der Lösung) ein«. Diese Beobachtung vermögen wir uns nur durch die Annahme zu erklären, daß die Starkschen Reaktionsprodukte im Stadium der Entfärbungsversuche bereits vollkommen oxydiert waren. Andernfalls hätte dem Autor auch das Auftreten der Violettfärbung als zweites Stadium der Metalleinwirkung und die prompte Entfärbung der Reaktionsprodukte beim Schütteln mit Luft unmöglich entgehen können.

Der Starkschen Annahme der Existenz eines *meta*-chinoiden Tetraphenyl-*m*-xylylens ist durch die neuen Versuche der Boden entzogen. Die Bildung eines Bis-triarylmethyls aus Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid ist sogar ein neuer Fingerzeig dafür, daß *meta*-chinoide Verbindungen nicht existieren. Der Fall, den Stark zu Beginn seiner Abhandlungen als Beleg für die Möglichkeit eines *meta*-chinoiden Zustandes herangezogen hat, nämlich die Existenz des sogen. Resochinons, ist übrigens deshalb unangebracht, weil Zincke und Schwabe¹⁾,

¹⁾ B. 42, 797 [1909].

ferner Richard Meyer und Desamares¹⁾ längst erwiesen haben, daß dieses vermeintliche *m*-Chinoid überhaupt kein einfaches Benzol-derivat, sondern ein Abkömmling des *p*-Diphenochinons ist.

Experimentelles.

Isophthalsäure.

Für die Darstellung von Tetraphenyl-*m*-xylylen-dichlorid, das absolut frei war von der entsprechenden *para*-Verbindung, zeigte es sich notwendig, von einer Isophthalsäure auszugehen, welche nicht die geringsten Spuren von Terephthalsäure enthielt. Als der geeignetste Weg, zu einem solchen Präparat zu kommen, erwies sich die Oxydation von *m*-Bitolyl. Die Gewinnung von *m*-Bitolyl aus *o*-Tolidin und seine Oxydation zur Isophthalsäure hat Winston²⁾ bereits beschrieben. Da wir die Methode (möglicherweise allerdings unter geringer aber belangloser Verschlechterung der Ausbeute) vereinfacht haben, und da Winstons Angaben über den Oxydationsprozeß zweifellos einen Irrtum enthalten, so wollen wir kurz die von uns als zweckmäßig befundene Arbeitsmethode beschreiben.

150 g *o*-Tolidin werden in verdünnter Salzsäure gelöst. Aus der filtrierten Lösung fällt man durch Zusatz von viel konzentrierter Salzsäure das in starker Salzsäure schwer lösliche *o*-Tolidin-chlorhydrat aus. Man saugt das gefällte Salz scharf ab, rührt es dann mit Wasser zu einem dünnen Brei an und diazotiert bei Zimmertemperatur durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure). Um zu verhüten, daß man von den schädlichen nitrosen Gasen belästigt wird, führt man die Diazotierung zweckmäßig in einer dreifach tubulierten Wulffschen Flasche aus, durch deren einen Tubulus das Gaseinleitungsrohr, durch deren zweiten eine zur Pumpe führende Glasröhre, und durch deren dritten ein offenes Capillarrohr (zur Kommunikation mit der Luft und Verhütung der Bildung eines Vakuums in der Flasche) geführt ist. Beim Einleiten der nitrosen Gase geht allmählich das ganze Salz in Lösung und es entsteht eine klare, dunkelbraune Flüssigkeit. Man filtriert nun die Diazoniumsalzlösung in einen großen Glasstutzen, der 4 l Alkohol enthält. Die Hauptmenge der Diazoverbindung scheidet sich dabei in Form eigelber Flocken aus. Zu dem erhaltenen Gemisch fügt man allmählich 300 g Zinkstaub, wobei ziemlich lebhaft Reaktion eintritt. Ist die Reaktion beendet, so ist die organische Substanz wieder vollkommen in Lösung. Man gießt nun die alkoholische Lösung vom überschüssigen Zinkstaub ab und kocht sie unter Zusatz von 200 g Zinkstaub noch eine Stunde am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und der Alkohol bis zum Sichtbarwerden einer öligen Trübung im Destillationsgefäß wegdestilliert. (Ein weiteres Abdestillieren würde wegen der Flüchtigkeit von *m*-Bitolyl mit Wasserdämpfen zu bedeutenden Verlusten führen.)

¹⁾ B. 42, 2809 [1909].

²⁾ Am. 31, 119 [1904].

Das abgesetzte Öl wird nach dem Erkalten abgetrennt, die alkoholisch-wäßrige Flüssigkeit noch mit viel Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Den ätherischen Auszug vereinigt man mit dem vorher abgetrennten Öl und schüttelt dann die Flüssigkeit zur Entfernung von Alkohol noch mit Wasser durch. Darauf wird die Flüssigkeit getrocknet und destilliert. Das hochsiedende Destillat (Siedepunkt des Bitolyls 280°) enthält noch etwas Aminbase, die durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff zur Abscheidung gebracht wird. Ausbeute ungefähr 75 g *m*-Bitolyl.

Der Verlauf der Oxydation des *m*-Bitolyls zur Isophthalsäure hängt nach unseren Erfahrungen in hohem Maße von den Arbeitsbedingungen ab. Folgende Arbeitsweise scheint uns empfehlenswert:

Man vermischt 500 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit 700 ccm Wasser und setzt dazu eine Lösung von 160 g Chromsäure in 300 ccm Wasser. Zu dem noch heißen Gemisch, das keine abgeschiedene Chromsäure enthält, fügt man 20 g Bitolyl und kocht die Flüssigkeit über Nacht am Rückflußkühler. Dann läßt man erkalten, verdünnt mit Wasser und saugt den vorhandenen krystallinischen Niederschlag (Isophthalsäure) ab. Zur Reinigung wird das Rohprodukt durch Zusatz von wenig Ammoniak in Wasser gelöst, die etwas trübe Lösung durch gehärtetes Filtrierpapier filtriert, worauf man durch Zusatz von Salzsäure die Isophthalsäure wieder ausfällt. Ausbeute 9–10 g.

Der Dimethylester der so dargestellten Isophthalsäure zeigt den Schmp. 66–67°.

Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid.

Da wir bei der Ausführung der Vorschrift Starks zur Darstellung des Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorids mehrmals Mißerfolge hatten, haben wir die folgende Methode ausgearbeitet, die nach unseren Erfahrungen sicher zum Ziel führt:

140 g Brombenzol, gelöst in 300 ccm Äther, werden in die Gignardsche Magnesiumverbindung übergeführt. Zur Lösung läßt man unter Erhitzen am Rückflußkühler mittels Tropftrichters portionsweise eine Lösung von 30 g Isophthalsäureester in 200 ccm Benzol zufließen. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelorange und es beginnt bald die Ausscheidung eines Niederschlages. Man erhält das Reaktionsgemenge ohne Unterbrechung 4 Tage lang im Sieden. Dann läßt man erkalten, zersetzt mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure, hebt die ätherische Lösung ab, trocknet sie und destilliert hierauf den Äther und das Benzol auf dem Wasserbade ab. Es hinterbleibt ein zäher, hellgelber, glasig erstarrender Rückstand. Zur Entfernung von Biphenyl usw. wird das so erhaltene Rohcarbinol in Benzol (Sdp. 100–150°) heiß gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Substanz amorph wieder ab. Die überstehende Benzinlösung wird nun abgegossen (bei wochenlangem Stehen scheidet sie etwas Tetraphenyl-*m*-xylylenglykol schön krystallisiert aus), und der Rückstand in etwa dem 8-fachen seines Gewichts Eisessig gelöst. Durch Sättigen dieser Lösung mit Chlorwasserstoff bringt man das Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid krystallisiert zur Abscheidung; zur Verbesserung der Aus-

heute stellt man vor dem Abfiltrieren dieser Substanz die Flüssigkeit noch einige Stunden in den Eisschrank.

Das so erhaltene Rohprodukt ist noch etwas gelb gefärbt. Es wird zur Reinigung noch einmal in Eisessig gelöst und durch Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoff wieder zur Abscheidung gebracht. Schließlich wird die Substanz noch mit einer Mischung von Acetylchlorid und Benzol (50 g Acetylchlorid und 50 g Benzol auf 20 g der Verbindung) 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, worauf man die Flüssigkeit aus dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand scheidet beim Erkalten die Substanz in Form farbloser Krystalle ab, die nach einigem Stehen im Eisschrank abgesaugt, mit Petroläther kurz gewaschen und im Vakuumexsiccator sofort getrocknet werden. Ausbeute an vollkommen reiner Substanz ungefähr 15 g.

Das so dargestellte Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid bildet farblose, glänzende Prismen, die nach vorausgehendem Sintern bei 140.5° klar schmelzen.

0.5300 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 22.05 cem $\frac{1}{10}$ -AgNO₃-Lösung, entsprechend 0.078167 g Cl.

$C_{32}H_{24}Cl_2$. Ber. Cl 14.86. Gef. Cl 14.75.

Wie alle Triarylchlormethane ist die Verbindung sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Man bewahrt sie deshalb am besten in eingeschmolzenen Glasröhren auf.

Tetraphenyl-*m*-xylylen.

Die Herstellung des freien zweiwertigen Radikals geschah unter Verwendung der von Schmidlin für die Darstellung von Triphenylmethyl angegebenen Apparatur. 3 g Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid wurden in 75 cem trockenem Benzol gelöst und mit 10 g Kupferbronze $\frac{3}{4}$ Stunden zum Sieden erhitzt, wobei ständig trockne Kohlensäure, die zur Entfernung der letzten Spuren Sauerstoffs über glühendes, in einer Quarzröhre erhitztes Kupferoxyd geleitet war, durch die Apparatur strich. Dabei nahm die Flüssigkeit zuerst die Gelbfärbung des einwertigen Radikals, dann die dunkelviolette (an den Rändern blaue) des zweiwertigen Radikals an. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wurde unter Kohlensäure durch ein gehärtetes Filter abfiltriert und das Filtrat auf etwa 10 cem eingengt. Beim Erkalten und Einstellen des Kolbens in Eis schieden sich schöne, farblose Kryställchen ab, die nach Zusatz von Äther unter Kohlensäure abfiltriert und im Kohlensäurestrom getrocknet wurden. Die Analyse der Substanz ergab zwar Werte, welche dem Tetraphenyl-*m*-xylylen entsprechen. Wie im allgemeinen Teil aber ausgeführt wurde, ist die Verbindung im isolierten Zustand nicht mehr monomer, wie aus ihrer Farblosigkeit her-

vorgeht. Auf eine Bestimmung der Molekulargröße mußten wir wegen der sehr geringen Löslichkeit der Substanz verzichten.

0.1217 g Sbst.: 0.4194 g CO₂, 0.0693 g H₂O.

(C₃₂H₂₄)_x. Ber. C 94.07, H 5.93.

Gef. » 93.99, » 6.30.

79. W. Schlenk und Th. Weichselfelder: Zur Kenntnis des Hydrazins.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. März 1915.)

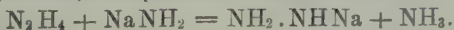
I. Über Natriumhydrazid.

Während das Einwirkungsprodukt des metallischen Natriums auf Ammoniak, das Natriumamid, wegen seiner technischen und wissenschaftlichen Bedeutung ein vorzüglich studierter Körper ist, sind unsere Kenntnisse über die Einwirkung von Natriummetall auf freies Hydrazin sehr unvollständig. Was man über letztere Reaktion weiß, läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Lobry de Bruyn und Dito¹⁾ beobachteten, daß bei Einwirkung von Natrium auf Hydrazin unter Wasserstoffentwicklung ein weißes Pulver entsteht, welches an der Luft heftig explodiert. E. Scandola²⁾ erhielt durch Einwirkung von Natriumpulver auf Hydrazinhydrat eine weiße Masse, welche beim Trocknen an der Luft explodierte, zweifellos ein Gemisch von verschiedenem. Schließlich hat R. Stollé³⁾ die Beobachtung veröffentlicht, daß beim Destillieren von Hydrazinhydrat mit Natriumamid fast wasserfreies Hydrazin übergeht, falls eine geringere Menge Natriumamid zur Anwendung kommt, als der Gleichung:



entspricht; daß hingegen bei Anwendung eines Überschusses an Natriumamid beim Erhitzen des Reaktionsgemenges auf ca. 70° heftige Explosion eintritt. Die Explosivität dieses Reaktionsprodukts führt Stollé zurück auf die in zweiter Reaktionsphase eintretende Bildung von Natriumhydrazid, entsprechend der Gleichung:



Exakte Beobachtungen über die Einwirkung von Natrium auf reines Hydrazin liegen bis jetzt nicht vor, und es ist noch in keinem Falle das vermutete Natriumhydrazid analytisch untersucht worden. Wir haben deshalb eine eingehendere Untersuchung der zwischen Na-

¹⁾ R. 18, 297 [1899]. ²⁾ C. 1910, II, 544. ³⁾ J. pr. [2] 83, 200 [1911].

trium und Hydrazin eintretenden Reaktion ausgeführt, deren Resultat wir im Folgenden wiedergeben:

Zu unseren Versuchen verwendeten wir zunächst freies Hydrazin, das nach der Vorschrift von Raschig¹⁾ hergestellt war. Unter einer vollkommen sauerstoff- und kohlenstofffreien, absolut trocknen Stickstoff-Atmosphäre wurden dünne Schnitzel von blankem Natrium in Hydrazin eingetragen. Unter Gasentwicklung (Wasserstoff) und ziemlich reichlicher Ammoniakbildung ging eine Einwirkung vor sich, die zur Auflösung des Metalls unter Bildung eines farblosen, krystallinischen Niederschlages führte. Da es wegen der Unlöslichkeit des freien Hydrazins in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln nicht möglich war, das gebildete, zum Teil in Lösung vorhandene Reaktionsprodukt vom überschüssigen Hydrazin in anderer Weise zu trennen, entfernten wir letzteres durch langsames Abdestillieren im Vakuum.

Der hinterbleibende, vollkommen trockne Rückstand war rein weiß, blättrig-krystallinisch und äußerst luftempfindlich. Beim Herausschütten aus dem mit Stickstoff gefüllten Gefäß explodierte er stets mit starker Detonation. Auch beim Übergießen mit Wasser trat unter Feuererscheinung und Zertrümmerung des Gefäßes augenblickliche Explosion ein.

Die Analysen dieses Reaktionsprodukts, bei denen wir nach vor-
ausgehender vorsichtiger Zersetzung (s. unten) das Atomverhältnis des vorhandenen Natriums zum Stickstoff ermittelten, ergaben bei den Präparaten verschiedener Darstellungen recht schwankende Werte, so daß wir bald zur Einsicht kamen, daß das verwendete Hydrazin nicht absolut frei²⁾ war von Hydrazinhydrat, und daß unser Endprodukt dementsprechend ein Gemisch von Natriumhydrazid und Natriumhydroxyd darstellte.

Es handelte sich also für uns zunächst darum, ein wirklich absolut hydratfreies Hydrazin darzustellen. Zu einem solchen gelangten wir dadurch, daß wir auf Hydrazin, welches nach Raschig dargestellt war, zunächst unter Stickstoff Natrium einwirken ließen und so die Spur vorhandenen Wassers vollkommen banden. Das daraus unter Anwendung einer geeigneten Apparatur (s. im experimentellen Teil) im Vakuum abdestillierte überschüssige Hydrazin erwies sich dann als vollkommen hydratfrei.

¹⁾ B. 43, 1927 [1910].

²⁾ Diese Beobachtung entwertet keineswegs das sehr zweckmäßige Entwässerungsverfahren von Raschig, da dieses bequem ein für wohl fast alle Zwecke genügend reines, freies Hydrazin liefert, welches nur gerade in unserem Fall wegen der noch vorhandenen minimalen Spuren von Hydrazin-hydrat nicht direkt verwendbar war.

Beim Eintragen von blanken Natriumscheibchen in solches absolute Hydrazin (unter Stickstoff) beobachteten wir nun stets folgende Erscheinungen: Sofort nach dem Einbringen des Metalls überzog es sich mit einer dünnen, tiefblauen Schicht, die vermutlich Natriumhydrazonium (entsprechend dem Natriumammonium) darstellte. Beim Umschütteln verschwand diese blaue Substanz und die Flüssigkeit nahm hellgelbe Farbe an. Die Blaufärbung am Natrium trat dann sofort von neuem auf und langsam verschwand das Metall unter Bildung einer absolut klaren gelblichen Lösung. Wasserstoffentwicklung war dabei nur in sehr geringem Maße zu beobachten, wogegen sich Ammoniak bildete, ein Zeichen, daß der zunächst gebildete Wasserstoff im Entstehungszustand fast völlig zur Reduktion von Hydrazin verbraucht wurde.

Wenn wir nun unter Einhaltung der nötigen Kautelen das überschüssige Hydrazin sorgfältig abdestillierten, so hinterblieb im Kolben ein schön blättrig-krystallinischer, glänzender Rückstand, der bei der Analyse sich als reines Mononatriumhydrazid, $\text{NH}_2\text{.NHNa}$, erwies (zwei aus verschiedenen Darstellungen herrührende Produkte zeigten bei der Analyse ein atomares Verhältnis von $1.039 \text{ Na} : 2.0 \text{ N}$, bzw. $1.019 \text{ Na} : 2.0 \text{ N}$; Näheres über die Ausführung der Analyse s. unten).

Gegenüber Luftsauerstoff ist das reine Natriumhydrazid ganz ungemein empfindlich. Ein einziger Lufthauch genügt, um die Substanz zu einer von Feuererscheinung begleiteten Explosion zu bringen, die unter gewaltiger Detonation (selbst bei geringen Mengen) die Gefäße vollkommen zersplittert. Ganz analog wirkt Zutritt von Feuchtigkeit (Wasser oder Wasserdampf), ferner von Alkohol. Unsere schlimmen Erfahrungen in dieser Beziehung veranlassen uns, die Herren Fachgenossen, welche die Darstellung von Natriumhydrazid ausführen, zu äußerster Vorsicht beim Umgehen mit der Substanz dringend zu mahnen.

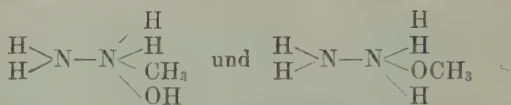
Eine Zersetzung des Natriumhydrazids in Hydrazinhydrat und Natriumhydroxyd läßt sich, ohne daß Explosion eintritt, dadurch herbeiführen, daß man die feste Substanz (unter Stickstoff) mit ziemlich viel trockenem Benzol übergießt und dann ganz allmählich unter Umschütteln in kleinen Portionen Benzol hinzufügt, das mit etwas Alkohol versetzt ist. Das Natriumhydrazid wird dabei zuerst feucht-schmierig und bildet nach genügend großem Alkoholzusatz eine vom Benzol sich abscheidende Lösung von Hydrazin und Natriumalkoholat in Alkohol. Ist die feste Substanz vollständig verschwunden, so kann man ohne Gefahr Wasser zusetzen, so daß Hydrazinhydrat und Natriumhydroxyd entstehen.

II. Ein Fall von Isomerie bei zwei einfachen Hydrazin-Derivaten.

Versuche über die Einwirkung von Alkohol auf wasserfreies Hydrazin ließen uns folgenden Fall von Isomerie beobachten:

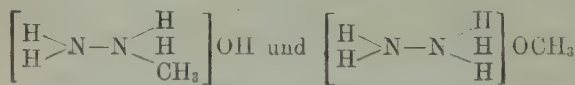
Vermischt man Hydrazin mit Methylalkohol, so tritt ziemlich starke Erwärmung ein, vermutlich herrührend von der Bildung eines dem Hydrat entsprechenden Alkoholats. Die Bindung zwischen dem Alkohol und dem Hydrazin ist viel weniger fest als diejenige, welche im Hydrazin-hydrat den Zusammenhalt zwischen Hydrazin und Wasser bewirkt. Denn bei der Destillation des Alkoholats geht die Flüssigkeit nicht einheitlich über, sondern man beobachtet ein konstantes Steigen des Siedepunktes. Daß aber — wenigstens bei tiefer Temperatur — ein richtiges chemisches Individuum vorliegt, zeigt sich, wenn man ein Gemisch molekularer Mengen von Hydrazin und Methylalkohol im geschlossenen Rohr mittels fester Kohlensäure stark abkühlt. Es erstarrt dann die Flüssigkeit vollkommen zu einheitlichen, farblosen Nadeln. Die gebildeten Krystalle schmelzen, wenn man sie in die Zimmertemperatur bringt, augenblicklich wieder.

Das so gebildete Hydrazin-Alkoholat ist isomer mit dem Hydrat des Methyl-hydrazins, wie die folgenden Formeln zum Ausdruck bringen:



Methyl-hydrazin-Hydrat Hydrazin-Methylalkoholat.

Die Wernersche Auffassung der Ammoniumverbindungen führt zu folgender Formulierung:



Methyl-hydrazin-Hydrat

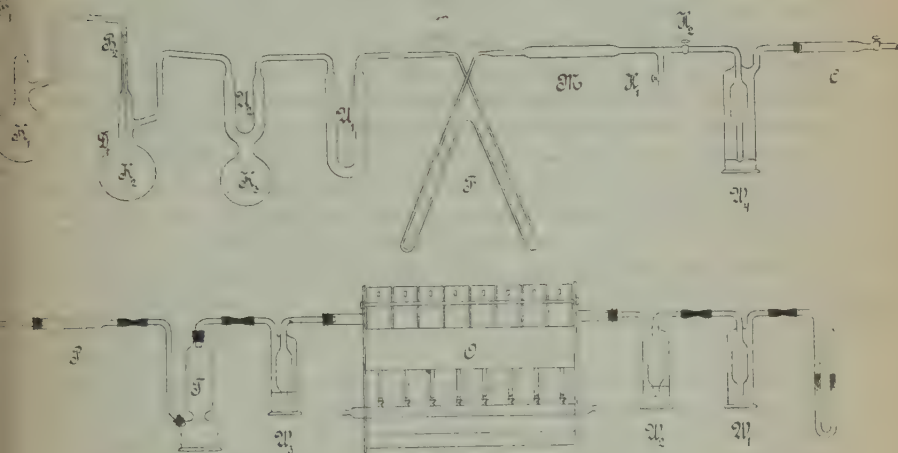
Hydrazin-Methylalkoholat.

Experimentelles.

Die Darstellung von reinem Natriumhydrazid geschah unter Anwendung der abgebildeten Apparatur, welche wir auf Grund längerer Versuche als zweckmäßig erkannten.

Die erste Operation, welche auszuführen ist, besteht in der Herstellung absolut hydrat-freien Hydrazins. Sie geschieht in folgender Weise:

Zunächst wird aus dem sorgfältig getrockneten Apparat die Luft vollständig durch Stickstoff verdrängt. Der aus einer Bombe entnommene Stickstoff passiert zu seiner Reinigung zunächst eine leere Gaswaschflasche W_1 (Sicherheitsflasche gegen Zurücksteigen der Flüssigkeit aus W_2), dann die Waschflasche W_2 , die mit Kalilauge 1:1 gefüllt ist, sodann eine kurze, zur einen Hälfte mit Kupferoxyd, zur andern mit reduziertem Kupfer beschickte Verbrennungsröhre, die im Ofen O zur beginnenden Rotglut erhitzt ist. Hierauf streicht der Stickstoff durch eine mit Kalilauge 1:1 gefüllte Waschflasche W_3 , durch einen Natronkalkturm T und dann durch ein Phosphorpentoxydrohr P . Durch den Glashahn H_1 , welcher mit dem Phosphorpentoxydrohr P mittels Gummistopfens verbunden ist, tritt er (H_2 ist zunächst geschlossen) durch ein Natronkalkrohr M , dann durch eine Glasfeder F , durch ein leeres U-Rohr U_1 und schließlich durch die aus der Figur ersichtlichen Kolben K_3 , K_2 und K_1 .



Um Luft und Feuchtigkeit absolut auszuschließen, sind alle Teile des Apparates vom Kolben K_1 an bis zum Hahn H_1 sorgfältig verschmolzen. Die vorhandene Glasfeder F dient dazu, dem Apparat einige Elastizität zu geben. Da während der späteren Operationen die vorhandenen Kolben umgeschüttelt werden müssen, ist der Apparat von K_1 bis M nicht starr aufgebaut, sondern an einigen federnden Drahtspiralen aufgehängt.

Ist die Luft sorgfältig durch Stickstoff verdrängt (auch während der ganzen folgenden Operation muß das Durchleiten von Stickstoff fortgesetzt werden), so bringt man in den etwa 200 ccm fassenden Kolben K_1 ca. 30 g Hydrazin (nach Raschig dargestellt), überschichtet es 1 cm hoch mit trockenem Benzol und trägt blanke Natriumstückchen ein. Jedes Stückchen überzieht sich sofort mit einer dunkelblauen Schicht, entwickelt Gasblasen und scheidet beim Umschütteln Häutchen von festem Natriumhydroxyd ab. Während der Einwirkung des Natriums ist ständiges Umschütteln (ohne Kühlung) erforderlich, damit vermieden wird, daß die Temperatur lokal über Handwärme steigt,

weil diesfalls die Reaktion sich plötzlich sehr beschleunigen und zur Explosion führen würde. Mit fortschreitendem Entfernen des vorhandenen Wassers bemerkt man, daß die flüssige Zone sich um das Natrium herum hellgelb färbt. Diese Gelbfärbung (Lösung von Natriumhydrazid in Hydrazin) verschwindet beim Umschütteln immer wieder, so lange noch Spuren von Hydrazinhydrat vorhanden sind. Bleibt schließlich die Gelbfärbung bestehen, so ist dies ein sicheres Zeichen, daß alles vorhandene Hydrat durch das Natrium zerlegt ist. Das Reaktionsgemenge stellt nun eine von vielen Gasblasen und flockigen Häuten durchsetzte gelbe Flüssigkeit dar, über welcher das Benzol unverändert schwimmt.

Es ist nun nötig, das Benzol und das vorhandene hydratfreie Hydrazin im Vakuum abzudestillieren. Um diese Destillation zu ermöglichen, ist zwischen dem Glashahn H_1 und dem Rohr M ein Hahn H_2 abgezweigt, der über eine Waschflasche W_4 und ein Chlorecalciumrohr C zu einer guten Wasserluftpumpe führt. Die Flasche W_4 ist bis knapp über die Ausströmungsöffnungen des Einleitungsrohres mit trockenem Quecksilber gefüllt. Sie dient dazu, zu verhindern, daß bei kleinen Druckschwankungen des Vakuums die Luft zurückströmt, indem in einem solchen Fall die Quecksilberkuppe plattgedrückt wird und dann die Ausströmungsöffnungen verschließt. (Dem bei der Evakuierung ausströmenden Gas bietet das Quecksilber kein wesentliches Hindernis.)

Der Hals des Kolbens K_1 wird vor der Destillation bei B_1 zur Capillare ausgezogen und dann abgeschmolzen, worauf man Hahn H_1 schließt. Man setzt den Kolben K_1 nun in ein hohes Becherglas, das zunächst mit Wasser von Zimmertemperatur bis oben gefüllt ist und bis zum oberen Knie des Gasableitungsrohres reicht. Der Kolben K_2 taucht bis zur Ansatzstelle D_1 , der Kolben K_3 mit U_2 und das U-Rohr U_1 ganz in Eis-Kochsalz-Mischungen. Es kann nun vorsichtig evakuiert werden, jedoch so, daß im Kolben K_1 nicht zu starkes Schäumen eintritt, was besonders dann erfolgt, wenn die letzten Anteile des Benzols übergehen. Zunächst entweicht natürlich das im Hydrazin noch gelöste Ammoniak, hierauf geht das Benzol über; eine Erwärmung von K_1 ist dabei noch nicht nötig.

Ist das Benzol vollständig nach dem Kolben K_2 überdestilliert, so erwärmt man das Bad, in welchem K_1 sich befindet, langsam auf 40° , wodurch ein allmähliches Übergehen des freien Hydrazins nach Kolben K_2 erreicht wird.

Ist diese Destillation beendet, so entfernt man Bad und Kühlung, schließt den Hahn H_2 und läßt durch H_1 langsam Stickstoff bis zum Druckausgleich Zutreten. Darauf wird das die beiden Kolben K_1 und K_2 verbindende Glasrohr bei B_2 abgeschnitten und der Kolben K_1 samt dem in den Kolben K_2 hinunterreichenden inneren Röhrchen entfernt. (Den Kolben K_1 , der neben Natriumhydroxyd bereits etwas Natriumhydrazid enthält, öffnet man wegen der Explosionsgefahr zunächst nicht, sondern stellt ihn an einen geschützten Ort ins Freie. Durch die langsame Diffusion der Luft in das Innere des Kolbens wird eine allmähliche und ungefährliche Zersetzung des explosiven Natriumhydrazids im Laufe mehrerer Tage erreicht.)

Im Kolben K_2 befindet sich nun nach der Destillation unter dem Benzol absolut wasserfreies Hydrazin. Man wiederholt nun,

während wieder Stickstoff durch den Apparat strömt, das Eintragen von Natrium, wobei man etwa 0.5 g blankes Natrium nach und nach (in 4 Stückchen) in Anwendung bringt. Das Metall überzieht sich sofort beim Einwerfen mit der schon oben erwähnten dunkelblauen Schicht, ohne daß (bei fortgesetztem Umschütteln) sich sichtbare Gasblasen ansetzen. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich gelb, und diese Farbe bleibt von Anfang an bestehen; irgend eine feste Abscheidung entsteht nun nicht mehr. Wird während des Lösungsvorganges der Kolben beständig schwach geschüttelt, so tritt keine wesentliche (ev. gefährliche) Erwärmung ein, sondern die Reaktion verläuft ganz ruhig.

Ist das Natrium vollkommen gelöst, so enthält der Kolben unter der Benzolschicht eine klare gelbe Lösung von Natriumhydrazid in Hydrazin. Um das Natriumhydrazid in festem Zustand zu isolieren, wird das Benzol und das überschüssige Hydrazin in der oben beschriebenen Weise abdestilliert. Zum Übertreiben der letzten Reste von Hydrazin kann man das Wasserbad langsam bis auf 70° erhitzen, ohne daß Explosion eintritt. Der Rückstand stellt dann reines Natriumhydrazid dar.

Bei der Ausführung der Analyse erforderten die explosiven Eigenschaften der Substanz besondere Maßregeln. Da an ein direktes Abwägen nicht zu denken war, beschränkten wir uns darauf, das Hydrazid zunächst durch Wasser in Natriumhydroxyd und Hydrazin zu zerlegen und dann in gleichen Teilen der wäßrigen Lösung einerseits das Natrium, andererseits das Hydrazin zu bestimmen.

Die Substanz wurde nach der im allgemeinen Teil angegebenen Methode unter Benzol mit alkoholhaltigem Benzol vorsichtig zersetzt, dann wurde Wasser hinzugefügt, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert. Das Benzol wurde sodann abgehoben und die wäßrige alkoholhaltige Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Entfernung des Alkohols eingedampft. Der hinterbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen; von der erhaltenen Lösung wurden gleiche Volumina zur Bestimmung des Hydrazins und des Natriums abpipettiert.

Zwei verschiedene Produkte lieferten uns folgende Werte:

1.	20 ccm	der Lösung	gaben	0.0780 g Na_2SO_4 ,	entspr. 0.02525 g Na.
	20	»	»	26.54 ccm N (22.8°, 734.6 mm),	entspr.
					0.0296 g N.
2.	20	»	»	0.1448 g Na_2SO_4 ,	entspr. 0.04688 g Na.
	20	»	»	48.25 ccm N (20°, 757.7 mm),	entspr.
					0.05604 g N.

Aus diesen Werten ergibt sich folgendes atomare Verhältnis zwischen dem vorhandenen Natrium und Stickstoff:

1.	2	Atome Stickstoff:	1.039	Atome Natrium.
2.	2	»	: 1.019	»

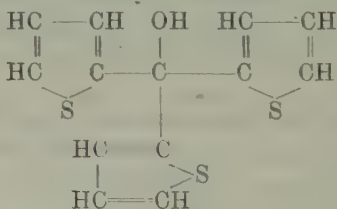
Die Stickstoff-Bestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß zur Lösung unter Erwärmen im Wasserbad schwefelsaure Chromsäurelösung zutropft und der entwickelte Stickstoff aufgefangen wurde. Zur Kontrolle dieser Methode wurde (mit demselben Resultat) nach K. A. Hofmann und Küspert¹⁾ mit überschüssiger schwefelsaurer Vanadinsäurelösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war, und dann die Menge verbrauchter Vanadinsäure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lösung bestimmt. Der Umstand, daß beide Methoden genau denselben Stickstoffgehalt ergeben, beweist, daß der Stickstoff ausschließlich in Form von Hydrazin vorlag.

80. W. Schlenk und R. Ochs: Zur Theorie der »Chinocarbonium-Salze«. (Über Triarylmethyle. XIV.)

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]
(Eingegangen am 22. März 1915.)

Die Frage nach der Konstitution der gefärbten Triarylcarbinol-Salze, der sog. »Chinocarbonium-Salze«, hat trotz zahlreicher eingehender Bearbeitungen eine endgültige Beantwortung noch immer nicht gefunden. In einer unlängst erschienenen Abhandlung²⁾ des einen von uns (in Gemeinschaft mit E. Marcus) haben wir unsere Stellung zu dem Problem bereits kurz auseinandergesetzt. Inzwischen haben wir versucht, neues experimentelles Material für die Diskussion zu schaffen.

Es schien uns von besonderem Interesse, ein dreifach aromatisch substituiertes Carbinol darzustellen, dessen aromatische Gruppen eine Bildung chinoider Derivate überhaupt nicht zulassen. Als solche Verbindung kam das Tri- α -thienyl-carbinol:



¹⁾ B. 31, 64 [1898].

²⁾ B. 47, 1676 [1914]. Eine auf diese Abhandlung bezugnehmende Notiz von Kehrman und Wenzel, B. 47, 2274 [1914], läßt mich erkennen, daß meine Ausführungen so gedeutet werden können, als ob die chinoide Formulierung der gefärbten Triarylcarbinolsalze zuerst von Gomberg und nicht von den beiden Genannten aufgestellt worden sei. Ich bedauere das, da mir irgend welche Absicht, die Urheberschaft Kehrman und Wentzels zu verschleiern, vollkommen fernlag.

Schlenk.

in Frage. Von diesem Carbinol war zu erwarten, daß ihm die drei Thienylreste, analog wie die Phenylgruppen dem Triphenyl-carbinol, basische Eigenschaften verleihen, daß es also zur Bildung von Salzen befähigt ist.

Die Reindarstellung dieses Carbinols gelang uns nicht, da die Verbindung eine unbesiegbare Neigung zur Verharzung zeigte. In- dessen konnten wir auf die Isolierung des Carbinols verzichten, weil wir fanden, daß es leicht gelingt, das uns besonders interessierende Perchlorat des Carbinols in reinem Zustand zu isolieren.

Der Vergleich der Eigenschaften des Trithienylmethyl-perchlorates mit denen des Triphenylmethyl-perchlorates, des am leichtesten zugänglichen Chinocarbonium-Salzes der Triphenylmethan-Reihe, zeigt, wie berechtigt unsere in der letzten Abhandlung geäußerten Zweifel bezüglich der chinoiden Formulierung der gefärbten Triarylcabinol-Salze sind. Die Analogie zwischen beiden Salzen ist nämlich in den wichtigsten Punkten geradezu vollkommen. Wie das Triphenylmethyl-perchlorat ist das Trithienylmethyl-perchlorat in festem Zustand als feines Krystallpulver gelbbraun; größere Krystalle der Verbindung besitzen intensiv blauen Oberflächenschimmer, wie er — allerdings in geringerem Maße — auch beim Triphenylmethyl-perchlorat¹⁾ zu beobachten ist. Die Lösung des Trithienylmethyl-perchlorats in Tetrachloräthan ist intensiv gelb, ganz ähnlich derjenigen von Triphenylmethyl-perchlorat²⁾ im gleichen Solvens. Wie die Lösungen aller Triarylmethyl-perchlorate, so zeigt auch die Lösung unserer Verbindung als charakteristisches Absorptionsspektrum ein breites Band. Schließlich konnten wir auch die von K. A. Hofmann³⁾ beobachtete elektrische Leitfähigkeit der Lösung von Triphenylmethyl-perchlorat in Tetrachloräthan bei der Lösung des Trithienylmethyl-perchlorates nachweisen.

Daß eine solch bedeutsame Ähnlichkeit der zwei verwandten Verbindungen in der Analogie der Konstitution begründet sein muß, steht außer Frage. Da nun, wie oben schon erwähnt, das Trithienyl-methyl-perchlorat natürlich nicht chinoid konstituiert sein kann, so ergibt sich aus unseren Beobachtungen, daß auch die sog. Chinocarbonium-Verbindungen nicht die ihnen vielfach zugeschriebene chinoide Konstitution besitzen, sondern einfache Carbonium-Verbindungen sind.

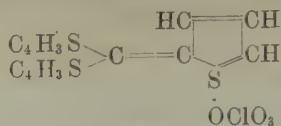
Ein Einwand, der gegen diese Folgerung vielleicht noch zu machen wäre, ist der, daß dem Trithienylmethyl-perchlorat zwar keine

¹⁾ K. A. Hofmann und H. Kirmreuther, B. **42**, 4861 [1909].

²⁾ K. A. Hofmann, Kirmreuther und Thal, B. **43**, 186 [1910].

³⁾ Ibidem.

chinoide, aber doch eine ähnliche Konstitution zukommen könnte, wie sie durch folgendes Formelbild ausgedrückt wird:



Indessen wäre — von der Willkürlichkeit einer solchen Formulierung ganz abgesehen — die Verwandtschaft einer solchen Verbindung mit dem hypothetischen chinoiden Triphenylmethyl-perchlorat:



doch zu gering, um die weitgehende Analogie, welche zwischen beiden Verbindungen besteht, nur einigermaßen befriedigend zu erklären.

Erwiesenermaßen sind in den gefärbten Triarylcarbinol-Salzen die Säurereste in einer für die Kohlenstoffchemie anormalen, nämlich ionogenen, Weise an den Kohlenstoff geknüpft. Diese Tatsache allein genügt wohl auch vollkommen, bei solchen Verbindungen ungewöhnliche Eigenschaften zu erklären und die besondere Annahme einer chinoiden Konstitution überflüssig zu machen.

Experimentelles.

Das für die Darstellung von Trithienylmethyl-perchlorat notwendige Trithienylcarbinol wurde aus Thienyl- α -carbonsäureester und α -Jod-thiophen nach der Grignardschen Methode gewonnen. Der Beschreibung der Darstellungsmethode seien Angaben über die Gewinnung der Ausgangsmaterialien vorausgeschickt.

α -Jod-thiophen.

Da uns die zunächst versuchte Methode von Thyssen¹⁾ sehr unbefriedigende Ausbeuten lieferte, arbeiteten wir nach einer von uns etwas modifizierten Methode von Grischkewitsch-Trochimowski und Mazurewitsch²⁾, die uns zu brauchbaren Ergebnissen führte.

37 g Thiophen werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 150 ccm Benzol verdünnt und mit 112 g trockenem, frisch bereitetem, fein zerriebenem Quecksilberoxyd versetzt. Dann fügt man in Portionen von etwa 15 g insgesamt 111 g fein gepulvertes Jod hinzu. Man schwenkt von Zeit zu Zeit tüchtig um und führt den Versuch so aus, daß die angegebene Jodmenge im Lauf einer Viertelstunde eingetragen ist. Die Flüssigkeit erwärmt sich und gerät allmählich ins Sieden. Sollte die Reaktion zu heftig werden, so mäßigt man sie durch schwaches Kühlen. Wenn alles Jod zu-

¹⁾ J. pr. [2] 65, 5 [1902]. ²⁾ C. 1912, II, 1861.

gegeben ist, schüttelt man noch mehrmals kräftig um, saugt vom Quecksilberjodid und vom überschüssigen Benzol ab und wäscht tüchtig mit Benzol nach. Darauf destilliert man das Benzol ab und fraktioniert den dunkelbraunen Rückstand unter vermindertem Druck. Das Jod-thiophen geht als hellgelbes Öl bei 78° unter 20 mm Druck über. Ausbeute 40–44 g.

Sollte beim Abdestillieren des Benzols das Destillat braun sein, so gießt man es zurück, kocht am Rückflußkühler noch einmal mit 20 g Quecksilberoxyd auf und verfährt wie oben beschrieben.

Es ist nicht zu empfehlen, eine größere Menge Thiophen als die angegebene in einer Portion zu verarbeiten, da sonst durch Bildung von viel Dijod-thiophen die Ausbeute verschlechtert wird.

Thiophen- α -carbonsäure.

Thiophen-carbonsäure läßt sich in folgender Weise leicht gewinnen:

Man führt 30 g frisch destilliertes Jod-thiophen in 120 ccm absolutem Äther durch Zusatz von 10 g Magnesiumspänen (Überschuß!) in der üblichen Weise in die Grignardsche Verbindung über. Dann läßt man erkalten, gießt die Flüssigkeit vom überschüssigen Magnesium ab und leitet reines und trocknes Kohlendioxydgas in ziemlich lebhaftem Strom ein. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde sind zwei Schichten entstanden, eine schwere dunklere, und eine hauptsächlich aus Äther bestehende. Man zersetzt nun mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, fügt noch Äther hinzu und schüttelt im Scheidetrichter durch. Dann hebt man den Äther ab, destilliert ihn weg und krystallisiert das hinterbleibende, graugrüne, feste Reaktionsprodukt aus heißem Wasser um. Man erhält so die Thiophen- α -carbonsäure in Form schöner, weißer Krystalle vom Schmp. 124°. Ausbeute 15–19 g.

Zur Darstellung des Äthylesters der Carbonsäure wird in eine Lösung von 16 g Thiophen-carbonsäure in 150 ccm Alkohol zwei Stunden lang trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wird der Alkohol aus einem Kochsalz-Wasserbad abdestilliert. Den braunen Rückstand unterwirft man der Dampfdestillation, wobei der Ester als gelbliches Öl übergeht. Man salzt aus, schüttelt mit Äther aus und destilliert nach dem Trocknen den Äther ab. Der hinterbleibende rohe Ester wird im Vakuum destilliert. Das reine Produkt geht bei 96° unter 18 mm Druck als farblose Flüssigkeit über. Ausbeute 14 g.

Tri- α -thienyl-methyl-Perchlorat.

16 g Jod-thiophen werden in 100 ccm absolutem Äther mit 4 g Magnesiumspänen in die Grignardsche Verbindung übergeführt. Die entstandene Lösung wird vom überschüssigen Magnesium abgegossen, auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und lang-

sam aus einem Tropftrichter mit einer Lösung von 6 g Thiophen-carbonsäure-äthylester in 20 ccm absolutem Äther versetzt. Nach zweistündigem Sieden zersetzt man das allmählich rotbraun gewordene Reaktionsgemisch mit Eis, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Die so erhaltene dunkelrotbraune ätherische Lösung von Trithienyl-carbinol versetzt man sofort mit 6 ccm 70-prozentiger Perchlorsäure, worauf sich sehr bald prachtvoll blau schillernde Krystalle des gesuchten Trithienylmethyl-Perchlorates ausscheiden. Man saugt sie ab und trocknet sie auf Ton über Phosphorpentoxyd im Vakuum.

Das sofortige Ausfällen des Perchlorats aus der ätherischen Carbinollösung ist deshalb nötig, weil sich diese Lösung durch Verharzung des Carbinols rasch verändert und dunkel färbt. Bei längerem Stehen, z. B. über Nacht, scheidet sich eine amorphe, blauschwarze Substanz aus, vermutlich ein Polymerisationsprodukt des Carbinols, wie eine ausgeführte Analyse gezeigt hat.

Trithienylmethyl-Perchlorat ist wenig löslich in Alkohol und Äther, besser in *sym.* Tetrachlor-äthan. Beim trocknen Erhitzen verpufft die Substanz lebhaft.

0.1508 g Sbst.: 0.2390 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1094 g Sbst.: 0.0446 g AgCl.

C₁₃H₉O₄S₃Cl. Ber. C 43.27, H 2.49, Cl 9.72.

Gef. » 43.22, » 3.15, » 10.09.

81. Hans Pringsheim und Gerhard Ruschmann: Zur Darstellung der Glucosaminsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. April 1915.)

Die Glucosaminsäure wurde zuerst von E. Fischer und F. Tiemann¹⁾ durch Oxydation des bromwasserstoffsäuren Glucosamins mit Brom erhalten. Für die Oxydation sind 2—3 Wochen erforderlich; dann muß man die Bromwasserstoffsäure mit Bleicarbonat und Silberoxyd entfernen, worauf noch die Filtration des feinverteilten Silbersulfids nach dem Ausfällen der Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff eine gewisse Schwierigkeit bereitet. Nach dem Eindampfen erhält man schließlich die rohe Glucosaminsäure in 20—40-prozentiger Ausbeute des angewandten Glucosamin-bromhydrats; aber erst nach mehr-

¹⁾ B. 27, 138 [1894].

fachem Umkrystallisieren aus Wasser wird die Säure rein erhalten. Neuberg¹⁾ hat dann angegeben, daß man die Säure auch aus Glucosamin-chlorhydrat und zwar in 40-prozentiger Ausbeute durch die Bromoxydation gewinnen kann, wenn man die Oxydation auf 4 Wochen ausdehnt; doch dürfte in seiner Ausbeuteberechnung das zurückgewonnene Glucosamin in Abrechnung gebracht worden sein. Wir erhielten nach seinem Verfahren nur 20 % des angewandten Glucosamin-chlorhydrats.

Bequemer und schneller kann man die Glucosaminsäure gewinnen, wenn man die Methode von Heffter²⁾ zur Darstellung der Glucosäure aus Glucose durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd auf Glucosamin-chlorhydrat überträgt. Die Reaktion verläuft in der Wärme ganz glatt, die Halogenwasserstoffsäuren werden vom Quecksilber offenbar in der Oxydulform gebunden; denn man gewinnt sofort ein halogenfreies Filtrat, aus dem das Quecksilbersalz der Glucosaminsäure in Nadeln auskrystallisiert. Doch ist auch seine Gewinnung unnötig, man kann das Filtrat sofort mit Schwefelwasserstoff zerlegen und gewinnt dann nach dem Einengen 55 % des Glucosamin-chlorhydrates an Glucosaminsäure, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Alkohol in reiner Form zu 48 % erhalten wird.

20 g Glucosamin-chlorhydrat werden in 400 ccm Wasser gelöst. Zur Lösung gibt man 110 g gelbes Quecksilberoxyd. Dann wird bis zur Graufärbung des Quecksilberniederschlags unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade erhitzt und darauf noch 5 Minuten über freier Flamme im Sieden erhalten. Der Quecksilberniederschlag wird in der Hitze abgesaugt und das heiße Filtrat unter dauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Entfernen des Quecksilbersulfids wird zuerst bis zur beginnenden Krystallisation der Glucosaminsäure unter vermindertem Druck bei 50–60° eingedampft. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank gewinnt man die erste Portion der Glucosaminsäure in völlig weißem Zustande. Ihr Filtrat wird nochmals im Vakuum eingeeengt und das nun etwa 100 ccm betragende Flüssigkeitsvolumen in der Kälte mit 96-prozentigem Alkohol bis zur völligen Ausfällung der Glucosaminsäure versetzt. Die zweite Fraktion ist dann schwach gelb gefärbt. Beide Fraktionen wogen in getrocknetem Zustande 11 g. Diese wurden in der Hitze in der dazu nötigen Menge Wasser gelöst und nach dem Erkalten wieder mit Alkohol bis zur Vervollständigung der Fällung versetzt. Ausbeute 9.7 g oder 54 % der Theorie.

Für die Analyse wurde das Präparat bei 78° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1800 g Sbst.: 0.2432 g CO₂, 0.1106 g H₂O. — 0.1370 g Sbst.: 0.1838 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.1209 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 743.5 mm). — 0.1197 g Sbst.: 7.3 ccm N (19.6°, 761.5 mm).

¹⁾ B. 35, 4012 [1902].

²⁾ B. 22, 1049 [1889].

$C_6H_{13}O_6N$. Ber. C 36.92, H 6.66, N 7.18.
 Gef. » 36.87, 36.59, » 6.88, 6.88, » 7.20, 7.03.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in 10 g Wasser ausgeführt.

0.1095 g Sbst. Δ 0.11°, — 0.1616 g Sbst. Δ 0.156°.

Ber. M 195.1. Gef. M 184, 192.

In Wasser fanden wir die Säure entsprechend den Angaben von Fischer und Tiemann optisch fast inaktiv. Ihr optisches Drehungsvermögen in 2 $\frac{1}{2}$ -prozentiger Salzsäure entsprach den Angaben von E. Fischer und H. Leuchs¹⁾, die $[\alpha]_D^{18} = -14.81$ und -14.65 fanden.

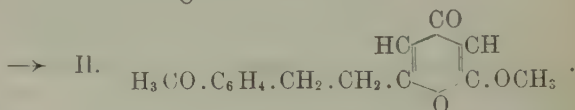
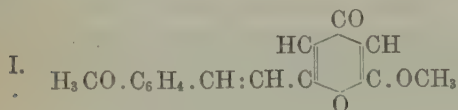
0.4929 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 8.0327 g. Drehung bei 20° und Natriumlicht -0.93° . $d^{20} = 1.0400$. $[\alpha]_D^{20} = 14.57^\circ$.

82. W. Borsche: Über die katalytische Reduktion der γ -Pyrone.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 6. April 1915.)

Vor kurzem²⁾ habe ich mit Frl. M. Gerhardt zusammen gefunden, daß Yangonin, $C_{15}H_{14}O_4$, in dem wir ein α -Methoxy- α_1 -*p*-methoxystyryl- γ -pyron (I.) erkannten, bei der katalytischen Reduktion nach Paal eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$, Dihydro-yangonin (II.) liefert:



Es lagert also nur an die Benzol- und γ -Pyrone verknüpfende Äthylengruppe Wasserstoff an, während der Pyronring selbst unangegriffen bleibt. Nun werden die γ -Pyrone trotz ihres vielfach eigenartigen Verhaltens in der Regel doch als doppelt α, β -ungesättigte Ketone betrachtet. Da letztere katalytisch ganz besonders leicht zu den gesättigten Ketonen reduziert werden können³⁾, war das

¹⁾ B. 36, 24 [1903].

²⁾ B. 47, 2902 [1914].

³⁾ s. darüber z. B. B. 45, 46 [1912].

abweichende Verhalten des Yangonins für uns einigermaßen überraschend und veranlaßte mich, bei nächster Gelegenheit γ -Pyron (III.) und verschiedene seiner einfachsten Abkömmlinge der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Dabei ergab sich, daß sich in ihnen der Pyronring verhältnismäßig glatt reduzieren läßt. Schüttelt man sie bei Atmosphärendruck bis zum Aufhören der Absorption mit Palladium und Wasserstoff, so werden zwei Moleküle davon aufgenommen und Tetrahydro- γ -pyrone = γ -Keto-pentamethylenoxyde gebildet:



Verbindungen von einem Typus, von dem bisher gerade die einfachsten Vertreter noch nicht bekannt, auf dem eben angedeuteten Wege jetzt aber bequem zugänglich geworden sind. Ich habe mich zu ihrer genaueren Erforschung mit Hrn. A. Mehner vereinigt und hoffe, der heutigen vorläufigen Mitteilung meiner eigenen Versuche bald weiteres über die Ergebnisse unserer gemeinsamen Arbeit folgen lassen zu können.

Experimentelles.

I. Tetrahydro- γ -pyron, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (IV).

15 g γ -Pyron wurden in 20 ccm Wasser gelöst, 4 ccm einprozentiger Gummiarabikum- und 2 ccm zweiprozentiger PdCl_2 -Lösung hinzugefügt und unter Atmosphärendruck mit Wasserstoff gesättigt. Dann wurde der Inhalt des Schüttelgefäßes mit dem gleichen Volumen Wasser herausgespült, vom Pd abdestilliert und aus dem Destillat durch Aussalzen mit Kaliumcarbonat das rohe Tetrahydro- γ -pyron als gelbliches Öl abgeschieden. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat kochte es bei 742 mm zunächst von 160—180°, nach wiederholtem Fraktionieren in der Hauptsache von 163—166°¹⁾. Es bildete eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und großer Flüchtigkeit, die sich mit Wasser in weitgehenden Grenzen mischt, und wurde mit folgendem Ergebnis analysiert:

¹⁾ Für γ -Pyron fand ich unter denselben Bedingungen den auch in der Literatur angegebenen Sdp. 215—217°. Einem ähnlich starken Abfall des Siedepunktes infolge der Hydrierung bin ich auch beim α, α_1 -Dimethyltetrahydro- γ -pyron und beim Tetrahydro-chelidonsäure-diäthylester begegnet. Es scheint sich also dabei um einen typischen Zug im Verhalten der γ -Pyrone zu handeln, dem wir bei der Fortführung der Untersuchung besondere Aufmerksamkeit schenken werden.

0.2045 g Sbst.: 0.4496 g CO₂, 0.1480 g H₂O.

C₅H₈O₂. Ber. C 59.96, H 8.06.

Gef. » 59.70, » 8.06.

Von den bisher gewonnenen Abkömmlingen des Tetrahydro-γ-pyrone ist das Semicarbazon sehr reichlich in Wasser löslich und daher zu seinem Nachweis nicht besonders geeignet, um so besser dagegen das Phenylcarbaminsäure-hydrazon:



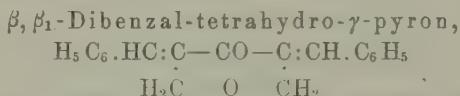
das sich auch aus verdünnten wäßrigen Lösungen des Ketons auf Zusatz von Phenylcarbaminhydrazid-chlorhydrat fast augenblicklich in feinen, farblosen Nadeln abscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz es bei 169°.

0.2552 g Sbst.: 0.5800 g CO₂, 0.1535 g H₂O.

C₁₂H₁₅O₂N₃. Ber. C 61.74, H 6.48.

Gef. » 61.99, » 6.73.

Zum bequemen Nachweis des Tetrahydro-γ-pyrone können ferner seine Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden dienen, die sich ebenso leicht wie die entsprechenden R-Pentanon- und R-Hexanonderivate bilden und durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Zur Darstellung von:



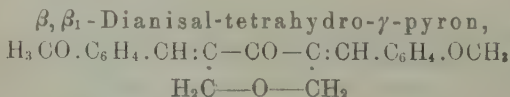
verdünnte ich 1 g Keton mit 6 ccm Alkohol und versetzte dann mit 2.1 g Benzaldehyd und 2 ccm 10-proz. Natronlauge. Die Mischung färbte sich dabei unter ziemlich lebhafter Erwärmung dunkelgelb, begann Krystallblättchen abzuscheiden und war nach wenigen Minuten vollkommen erstarrt. Das Reaktionsprodukt löste sich nur schwierig in siedendem Alkohol, leicht in Chloroform. Aus einer Mischung beider kam es in prächtigen, hellgelben Blättern von rhombischem Umriß und dem Schmp. 185° heraus.

0.1909 g Sbst.: 0.5770 g CO₂, 0.1016 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₂. Ber. C 82.57, H 5.84.

Gef. » 82.43, » 5.96.

Auf dieselbe Weise gewann ich:



Es krystallisiert aus Chloroform + Alkohol in feinen, gelben Nadeln; sie schmelzen bei 179—180° zu einer trüben, bei 222—223° sich klärenden Flüssigkeit.

0.1743 g Sbst.: 0.4780 g CO₂, 0.0952 g H₂O.
 C₂₁H₂₀O₄. Ber. C 74.97, H 5.99.
 Gef. » 74.79, » 6.11.

*β, β*₁-Dicinnamal-tetrahydro-*γ*-pyron,
 $\text{H}_5\text{C}_6\text{.CH:CH.CH:C—CO—C:CH.CH:CH.C}_6\text{H}_5$
 $\text{H}_2\text{C—O—CH}_2$

wird aus seiner Lösung in siedendem Chloroform durch Alkohol in leuchtend gelben Blättchen vom Schmp. 213–214° gefällt und von SO₄H₂ mit tiefblauer Farbe aufgenommen.

0.1877 g Sbst.: 0.5791 g CO₂, 0.1072 g H₂O.
 C₂₃H₂₀O₂. Ber. C 84.11, H 6.14.
 Gef. » 84.15, » 6.39.

II. *α, α*₁-Dimethyl-tetrahydro-*γ*-pyron,
 $\text{H}_2\text{C—CO—CH}_2$
 $\text{H}_3\text{C.HC—O—CH.CH}_3$

Die Reduktion des in der doppelten Menge Wasser gelösten *α, α*₁-Dimethyl-*γ*-pyrons zur Tetrahydroverbindung gelingt unter ganz denselben Bedingungen wie die des einfachen *γ*-Pyrons, erfordert aber sehr viel längere — nach meinen bisherigen Erfahrungen etwa die vierfache — Zeit zu ihrer Vollendung¹⁾. Das Rohprodukt wurde in diesem Fall direkt aus dem Reaktionsgemisch ausgesalzen und nach mehrtägigem Trocknen über Natriumsulfat unter gewöhnlichem Druck (737 mm) fraktioniert. Die Hauptfraktion kochte dabei um 170°, sie zeigte in ihren äußeren Eigenschaften weitgehende Ähnlichkeit mit der nicht methylierten Verbindung.

0.2165 g Sbst.: 0.5158 g CO₂, 0.1868 g H₂O. — 0.1665 g Sbst. (anderes Präparat): 0.3986 g CO₂, 0.1427 g H₂O.
 C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.58, H 9.44.
 Gef. » 64.98, 65.29, » 9.65, 9.58.

*α, α*₁-Dimethyl-tetrahydro-*γ*-pyron-semicarbazon fällt als weiße Krystallmasse aus, wenn man das Keton, mit der sechsfachen Menge Wasser verdünnt, mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat reagieren läßt. Es löst sich in etwa 10 Tln. heißem Wasser und setzt sich daraus beim Erkalten in derben, kleinen Prismen vom Schmp. 192° ab.

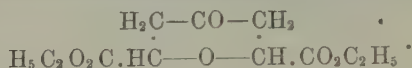
0.1995 g Sbst.: 0.3783 g CO₂, 0.1509 g H₂O.
 C₈H₁₅O₂N₃. Ber. C 51.83, H 8.16.
 Gef. » 51.72, » 8.46.

¹⁾ Substituenten in *α*-Stellung scheinen also die Aufnahmefähigkeit des *γ*-Pyronringes für Wasserstoff herabzusetzen. Damit würde auch das eingangs erwähnte Verhalten des Yangonins bei der katalytischen Reduktion seine Aufklärung finden.

Charakteristischer ist auch hier wieder das Phenylcarbaminsäure-hydrazon, das nicht von Wasser, aber ziemlich leicht von siedendem Alkohol aufgenommen wird und daraus in langen, farblosen, bei 211—212° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Dagegen hat α , α_1 -Dimethyl-tetrahydro- γ -pyron anscheinend keine besondere Neigung, sich mit aromatischen Aldehyden zu normalen Kondensationsprodukten zu vereinigen. Wenigstens sind alle meine Versuche nach dieser Richtung bis jetzt erfolglos geblieben.

III. Tetrahydro- γ -pyron= α , α_1 -dicarbonsäure-diäthylester (Tetrahydro-chelidonsäure-diäthylester),



Die Umwandlung des Chelidonsäure-diäthylesters in das Tetrahydroderivat habe ich wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit in verdünntem Alkohol (auf 10 g Ester 50 ccm + 50 ccm Wasser) im übrigen aber unter denselben Bedingungen wie vorher vorgenommen. Nach ihrer Vollendung wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand, der einige braune Öltropfen ausgeschieden hatte, mit viel festem Kaliumcarbonat versetzt und wiederholt mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Auszüge hinterließen nach mehrtägigem Stehen über Natriumsulfat beim Verdampfen ein zähflüssiges Öl; Sdp._{17 mm} des flüchtigen Anteiles 200—215°, im Kolben blieb ein nicht ganz unerheblicher, nicht unzersetzt flüchtiger Rückstand. Das Destillat war nur noch schwach gefärbt und schied im ungeheizten Arbeitsraum (bei +5°) nach einiger Zeit farblose, dünne Prismen von Tetrahydro-chelidonsäure-diäthylester ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 80—82° schmolzen.

0.2122 g Subst.: 0.4214 g CO₂, 0.1252 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₆. Ber. C 54.07, H 6.60.

Gef. » 54.16, » 6.60.

Das Phenylcarbaminsäure-hydrazon des Esters wird aus verdünntem Alkohol in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 164° erhalten.

0.1598 g Subst.: 0.3366 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₁₈H₂₃O₆N₃. Ber. C 57.26, H 6.15.

Gef. » 57.45, » 6.27.

83. Bruno Emmert und Wilhelm Dorn: Über 4-Oxy-piperidin und 4-Amino-piperidin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. April 1915.)

Atropin, Tropa-cocain, Cocain und viele andere Alkaloide enthalten einen 4-Oxy-piperidin-Ring. Trotz der hierdurch bedingten Wichtigkeit ist das 4-Oxy-piperidin noch unbekannt, und nur eine Reihe seiner alkylierten Derivate ist hergestellt worden. Die von Heintz¹⁾, E. Fischer²⁾ und Harries³⁾ ausgebauten Methoden, welche zu solchen Derivaten führen, sind ungeeignet, das 4-Oxy-piperidin selbst herzustellen.

Da es Emmert und Herterich⁴⁾ gelang, die Chelidamsäure auf elektrolytischem Wege zur 4-Oxy-piperidin-2,6-dicarbonsäure zu reduzieren, so schien die Annahme berechtigt, daß auch das 4-Oxy-pyridin dieser Reduktionsmethode zugänglich sein werde. Derartige Versuche waren jedoch nur von geringem Erfolge begleitet. Denn die Wasserstoffaufnahme erfolgte bei Anwendung von Blei oder Cadmium als Kathodenmaterial und verdünnter Schwefelsäure als Lösungsmittel nur langsam und kam bald ganz zum Stillstand. Dagegen fand sich in der Ladenburgschen Reduktionsmethode mit Natrium und Alkohol ein Mittel, um das 4-Oxy-pyridin in 4-Oxy-piperidin überzuführen.

Um in der neuen Substanz das Vorhandensein von Hydroxylgruppe und sekundärem Stickstoffatom sicher zu stellen, wurden das 4-Benzoyl-oxy-piperidin, dessen nahe Beziehung zum Tropa-cocain besonders hervorgehoben sei, und das 1-Nitroso-4-benzoyl-oxy-piperidin dargestellt.

Wie das 4-Oxy-pyridin läßt sich auch das 4-Amino-pyridin nach der Ladenburgschen Methode leicht reduzieren. Dabei entsteht aber nicht nur Amino-piperidin, sondern unter teilweisem Zerfall des Moleküls auch Piperidin und Ammoniak. 4-Amino-pyridin kann auch auf elektrolytischem Wege reduziert werden. Doch führt die Reduktion in 20-prozentiger Schwefelsäure an Bleikathoden nur in einer Ausbeute von 20 % zum Amino-piperidin. Der Rest wird in Piperidin und Ammoniak verwandelt. Werden Quecksilber- oder Cadmiumkathoden verwendet, so geht die letztere Reaktion praktisch allein vor sich.

¹⁾ A. 183, 290 [1876]. ²⁾ B. 16, 2236 [1883]; 17, 1788 [1884].

³⁾ B. 29, 2730 [1896]; A. 294, 336 [1897].

⁴⁾ B. 45, 661 [1912].

Experimentelles.



Das als Ausgangsmaterial verwendete 4-Oxy-pyridin wurde nach Haitinger und Lieben¹⁾ aus Chelidamsäure durch Kohlensäureabspaltung in der Hitze gewonnen. Bei Verarbeitung größerer Mengen — mehrerer 100 g — Chelidamsäure verfährt man am besten so, daß man in einem im Ölbad auf 230—250° vorgeheizten Fraktionskolben mit angeschmolzener Vorlage 20 g trockne Chelidamsäure bringt und erst, wenn sich diese unter Kohlensäureentwicklung verflüssigt hat, 20—30 g neue Säure zusetzt. Ist alle Chelidamsäure in dieser Weise eingetragen, so wird auf 15 mm evakuiert und die Ölbadtemperatur langsam bis 300° gesteigert, wobei das 4-Oxy-pyridin als klare Flüssigkeit übergeht.

Zur Reduktion werden 30 g 4-Oxy-pyridin in einem mit Dimrothschem Rückflußkühler versehenen 5-Liter-Kolben in 300 ccm absolutem Alkohol gelöst und 100 g zerschnittenes Natrium so schnell zugegeben, daß der Kühler die Dampfbildung gerade noch bewältigen kann. Um das unverbrauchte Natrium zu lösen, wird alsdann unter ständigem Erhitzen auf dem Wasserbad in Portionen von 100 ccm 1 l absoluter Alkohol zugesetzt. Die ganze Operation nimmt bei möglichst rascher Durchführung etwa zwei Stunden in Anspruch. Ist alles Natrium verschwunden, so wird mit 1 l Wasser verdünnt, mit starker Salzsäure überneutralisiert und auf dem Wasserbade zur völligen Trockne verdampft. Das 4-Oxy-piperidin-Chlorhydrat hinterbleibt vermischt mit viel Kochsalz. Um von diesem zu trennen, wird mehrmals mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Tierkohle gekocht und eingedampft. Lösen in Alkohol und Verdampfen zur Trockne wurden noch zweimal wiederholt. Ausbeute an rohem 4-Oxy-piperidin-Chlorhydrat 30 g.

Zur Isolierung der freien Base wurde das Chlorhydrat in 40-prozentiger Kalilauge gelöst und etwa 30—40-mal mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des sorgfältig über Kali getrockneten Äthers hinterblieb ein hellgefärbtes Öl, welches bald krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde bei Kohlensäure- und Feuchtigkeitsabschluß fraktioniert. Nach einem sehr kleinen Vorlauf, welcher der Hauptsache nach aus Piperidin zu bestehen schien, ging die Hauptmenge bei 211—212.5° farblos über. Bei nochmaliger Destillation ergab sich der Siedepunkt zu 211—212° (korr.) bei 745 mm Druck.

¹⁾ M. 6, 300 [1885]

0.2690 g Sbst.: 0.5833 g CO₂, 0.2661 g H₂O.

C₅H₁₁ON. Ber. C 59.35, H 10.97.

Gef. » 59.14, » 11.07.

Das 4-Oxy-piperidin schmilzt bei 86°. Es ist in Wasser, Holzgeist, Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Chloroform leicht löslich, schwerer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Das 4-Oxy-piperidin ist eine starke Base, die an der Luft schnell Kohlensäure und Wasser anzieht. Die 10-prozentige Lösung gibt mit Phosphormolybdänsäure eine in kalter Salpetersäure unlösliche, gelbe Fällung. Phosphorwolframsäure erzeugt bei Gegenwart von Salzsäure einen weißen, gallertartigen Niederschlag, der sich in der Hitze löst, beim Erkalten in wohlausgebildeten Täfelchen auskrystallisiert. Wismutkaliumjodid fällt ein leuchtend zinnoberrotes Pulver. Neßlers Reagens ruft einen weißen Niederschlag hervor.

4-Oxy-piperidin-Chlorhydrat. — Das nach der oben beschriebenen Methode erhaltene Salz wurde zur völligen Reinigung in absolutem, warmem Alkohol gelöst, nach Einleiten von etwas Chlorwasserstoffgas durch langsamen Zusatz von Äther gefällt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2763 g Sbst.: 24.5 ccm N (19°, 743 mm). — 0.2053 g Sbst.: 0.2143 g AgCl.

C₅H₁₂ONCl. Ber. N 10.18, Cl 25.78.

Gef. » 10.13, » 25.82.

Das 4-Oxy-piperidin-Chlorhydrat ist in heißem Alkohol leicht löslich. Beim Erkalten krystallisiert es daraus in oft zentimeterlangen, dünnen Prismen, die an den Enden abgeschrägt sind. Beim Stehen an der Luft zerfließt das Salz schnell.

Das 4-Oxy-piperidin-Chloroaurat wurde in der üblichen Weise dargestellt. Aus Wasser, in welchem es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, krystallisiert es in langen Prismen, die sich oft zu Tannenedel-ähnlichen Gebilden zusammenlagern.

0.1892 g Sbst.: 0.0846 g Au.

C₅H₁₂ONCl₄Au. Ber. Au 44.70. Gef. Au 44.72.

4 [Benzoyl-oxy]-piperidin, C₆H₅.CO.O.HC< $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ >NH.

4 g rohes, über Schwefelsäure sorgfältig getrocknetes 4-Oxy-piperidin-chlorhydrat wurden mit 6 g Benzoylchlorid vermischt und bei Feuchtigkeitsabschluß langsam unter häufigem Umschütteln auf 120° erhitzt, wobei sich die Masse unter Chlorwasserstoffentwicklung in eine homogene Flüssigkeit verwandelte. Nachdem die Temperatur fünf Stunden auf 120° gehalten worden war, wurde die Reaktionsmasse mehrmals mit Äther durchgearbeitet, wobei sie krystallinisch erstarrte. Der Äther wurde abgesaugt und der Rückstand zur Vernichtung noch vorhandenen Benzoylchlorids mit 25 ccm abso-

lutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gekocht. Nach Einengen der filtrierten Lösung fiel das 4-[Benzoyl-oxy]-piperidin-Chlorhydrat als dicker Kristallbrei aus.

Um die Base in Freiheit zu setzen, wurde das Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst und mit einem Überschuß konzentrierter Ammoniaklösung versetzt, wobei die Base als Öl zu Boden fiel. Sie wurde mit Äther extrahiert, der Äther über Kali getrocknet und verdampft. Die Base hinterblieb in quantitativer Ausbeute. Bei der Destillation im Vakuum ging sie bei 12 mm Druck zwischen 169—170° über.

0.2686 g Subst.: 0.6905 g CO₂, 0.1762 g H₂O.

C₁₂H₁₅O₂N. Ber. C 70.20, H 7.37.

Gef. » 70.11, » 7.34.

Das 4-[Benzoyl-oxy]-piperidin ist eine farblose Flüssigkeit, die selbst beim Eintauchen in ein Eis-Kochsalz-Gemisch nicht erstarrt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, löst sich aber bei Zimmertemperatur erst in etwa 100 Tln. Wasser.

4-[Benzoyl-oxy]-piperidin-Chlorhydrat. Das nach obiger Angabe bereitete Salz wurde zur Analyse nochmals aus Alkohol umkristallisiert.

0.2431 g Subst.: 12.0 ccm N (14°, 747 mm). — 0.1830 g Subst.: 0.1080 g AgCl. — 0.2946 g Subst.: 0.1742 g AgCl.

C₁₂H₁₆O₂NCl. Ber. H 5.80, Cl 14.68.

Gef. » 5.77, » 14.60, 14.63.

Das Chlorhydrat schmilzt bei raschem Erhitzen ziemlich scharf bei 230°. In Wasser und heißem Alkohol ist es leicht löslich, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Mit Goldchlorid und Platinchlorid bildet es Doppelsalze.

4-[Benzoyl-oxy]-piperidin-Chloroaurat fällt in nadelförmigen Kristallen, wenn man bei Siedehitze 0.5 g des Chlorhydrats gelöst in 100 ccm Wasser mit 1 g Goldchlorid versetzt und erkalten läßt. Das Salz ist kristallwasserfrei.

0.3002 g Subst.: 0.1090 g Au.

C₁₂H₁₆O₂NCl₄Au. Ber. Au 36.17. Gef. Au 36.31.

4-[Benzoyl-oxy]-piperidin-Chloroplatinat wird durch Vermischung der Lösungen der Komponenten in berechneter Menge erhalten. Das Salz ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich und auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslich. Es kristallisiert in kurzen schrägen Prismen.

0.2353 g Subst.: 0.0556 g Pt.

C₂₄H₃₂O₄N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 23.79. Gef. Pt 23.63.

1-Nitroso-4-[benzoyl-oxy]-piperidin,



6 g 4-[Benzoyl-oxy]-piperidin-Chlorhydrat gelöst in 100 ccm Wasser wurden mit einer konzentrierten Lösung von 3 g Kaliumnitrit vermischt und 5 Minuten lang ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit ge-

leitet. Es schied sich auf der Oberfläche ein braunes Öl ab, welches beim Abkühlen erstarrte. Es wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei ein rein weißes Produkt resultierte.

0.1140 g Sbst.: 11.6 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{12}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 11.97. Gef. N 11.87.

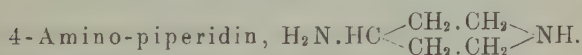
Taucht man die Substanz im Schmelzpunktröhrchen in ein auf 70° vorgewärmtes Bad und erwärmt rasch weiter, so tritt bei 77—79° Verflüssigung ein. Erhitzt man langsamer, so liegt der Schmelzpunkt bedeutend tiefer, da vorzeitige Zersetzung statt hat.

4-Amino-pyridin¹⁾.

Camps²⁾ hat das 4-Amino-pyridin durch Behandeln von Isonicotinsäureamid mit Bromlauge dargestellt. Etwas bequemer erhält man es durch 4—5-stündiges Erhitzen von 4-Chlor-pyridin mit der 5—6-fachen Menge von frisch bereitetem Chlorzink-Ammoniak im Bombenrohr oder Autoklaven auf 220—230°. Die Reaktionsmasse wird in konzentrierter Kalilauge gelöst und mit viel Äther extrahiert. Der mit Kali getrocknete Äther wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Der Schmelzpunkt wurde in Übereinstimmung mit Camps zu 158° gefunden.

0.1040 g Sbst.: 26.8 ccm N (17°, 751 mm).

$C_5H_6N_2$. Ber. N 29.79. Gef. N 29.96.



12 g 4-Amino-pyridin wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter ständigem Kochen am Rückflußkühler 30 g Natrium in einer Portion zugesetzt. Das überschüssige Natrium wurde durch Zugießen von Alkohol möglichst schnell in Lösung gebracht. Hierauf wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und destilliert. Das Destillat enthielt zunächst nur Ammoniak und Piperidin. Nachdem etwa $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit übergegangen waren, wurde die Vorlage gewechselt und dann weiter destilliert, bis der Kolben glühend wurde. Dieses Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert, mit Tierkohle gekocht und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung von Piperidin-chlorhydrat und Salmiak mehrmals mit Alkohol ausgekocht, bis er mit Neßlers Reagens keine Ammoniakreaktion, sondern einen rein weißen Niederschlag gab. Ausbeute 8.5 g.

¹⁾ Die folgenden Versuche wurden größtenteils von Hrn. Dr. Herterich ausgeführt.

²⁾ Ar. 240, 362 [1902].

0.2185 g Sbst.: 0.2797 g CO₂, 0.1568 g H₂O. — 0.1392 g Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 747 mm). — 0.1655 g Sbst.: 0.2734 g AgCl.

C₅H₁₄N₂Cl₂. Ber. C 34.67, H 8.15, N 16.19, Cl 40.98.

Gef. » 34.91, » 8.03, » 16.40, » 40.87.

4-Amino-piperidin-Chlorhydrat schmilzt bei raschem Erhitzen bei 332—335° unter Zersetzung. In Wasser ist es leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Werden einige Gramme des Chlorhydrats mit 40-prozentiger Kalilauge versetzt, so scheidet sich die Base als Flüssigkeitsschicht ab. Die Base hält Wasser derartig fest, daß es bei Anwendung kleinerer Mengen nicht gelang, sie wasserfrei zu erhalten.

4-Amino-piperidin-Chloroplatinat fällt beim Vermischen der wäßrigen Lösung der Komponenten aus. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in derben, an den Enden zugespitzten Prismen. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

0.2884 g Sbst.: 0.1109 g Pt.

C₅H₁₄N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 38.27. Gef. Pt 38.45.

84. Wilhelm Prandtl: Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. III.¹⁾

[Mitteil. aus dem Chem. Lab. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. in München.]

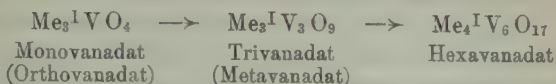
(Eingegangen am 7. April 1915.)

Schon vor längerer Zeit habe ich darauf hingewiesen, daß die kompliziert zusammengesetzten Verbindungen, welche neben Vanadinsäure selenige, Molybdän- oder Wolframsäure enthalten, auf verhältnismäßig einfache Formeln gebracht werden können, wenn man sie als Verbindungen von Hexavanadaten mit Seleniten, Molybdaten oder Wolframaten betrachtet. Die experimentelle Begründung dieser Auffassung wurde bisher nur für die Hexavanadat-Selenite und die Hexavanadat-Molybdate gegeben. Die folgende vierte Abhandlung ist den Vanadat-Wolframaten gewidmet; es wird darin gezeigt werden, daß auch für diese die Formulierung gilt, welche den Vanadat-Molybdaten gegeben wurde. Wie die Umgestaltung der Formeln für letztere eine neue Formulierung der Molybdate, besonders der sogenannten Paramolybdate mit sich brachte²⁾, so ist es auch hier erforderlich, ehe auf die Zusammensetzung der Vanadat-Wolframate näher eingegangen werden kann, einiges vorzuschicken:

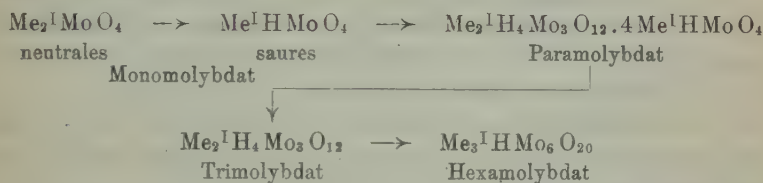
¹⁾ Z. a. Ch. 73, 223; 79, 97 [1912]. ²⁾ Z. a. Ch. 79, 103 [1912].

Über die Konstitution der Wolframate.

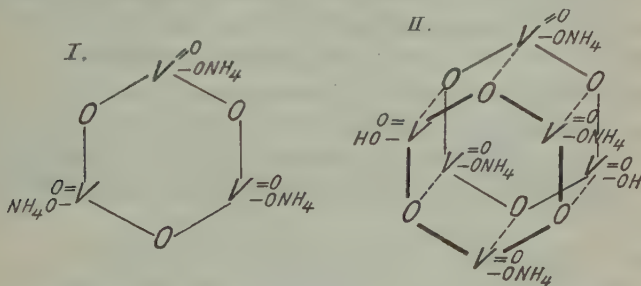
Die Wolframate neigen ebenso wie die Vanadate und Molybdate in neutraler und saurer Lösung zur Hydrolyse und Polymerisation. Durch die Untersuchungen von P. Düllberg¹⁾ und von W. Prandtl und L. Hess²⁾ ist nachgewiesen, daß die Vanadate bei der Hydrolyse bzw. bei der Einwirkung von Wasserstoffionen folgende Umwandlung erleiden:



Ein ganz analoges Verhalten zeigen die Molybdate: die neutralen Salze gehen infolge von Hydrolyse zunächst in saure Monomolybdate, und diese bei weiterer Einwirkung von Wasserstoffionen in Trimolybdate und schließlich in Hexamolybdate über. Intermediär bilden sich sehr beständige und gut charakterisierte Verbindungen von 4 Mol. saurem Monomolybdat mit 1 Mol. Trimolybdat, die als Paramolybdate längst bekannt sind:



Vielleicht kann man sich die Trivanadat- und Trimolybdat-Moleküle als Sechsringe von je 3 Vanadin- und Sauerstoff- bzw. je 3 Molybdän- und Sauerstoffatomen vorstellen, z. B.:



Die Hexavanadat- und Hexamolybdat-Moleküle lassen sich dann als Doppelsechsringe darstellen (II.). In den Vanadatseleniten und Vanadatmolybdaten kann man sich in derartige Gebilde SeO₂- bzw. Molybdatmoleküle regelmäßig eingelagert denken.

¹⁾ Ph. Ch. **45**, 129 [1903]. ²⁾ Z. a. Ch. **82**, 103 [1913].

Es fragt sich nun, ob auch die Wolframate bei der Einwirkung von Wasserstoffionen ein analoges Verhalten zeigen, so daß man die obigen Betrachtungen auch auf sie anwenden kann. Das ist wohl der Fall; es lassen sich sogar auf diese Weise längst bekannte Beobachtungen verschiedener Forscher, die man bisher nur schwierig oder gar nicht erklären konnte, ganz ungezwungen deuten. Man hat nur nötig, die Formeln für die verschiedenen Arten der Wolframate, der Para- und Metawolframate, entsprechend abzuändern. Wenn dann die neuen Formeln die Erscheinungen übersichtlicher und einheitlicher darstellen als die bisher gebräuchlichen, so werden sie den Vorwurf, daß sie ebensowenig wie die früheren durch Molekulargewichtsbestimmungen gestützt sind, ertragen können. Ihre Hauptstütze ist vorläufig ihre Analogie mit den Formeln für die Vanadate und Molybdate, für deren Berechtigung früher Beweise erbracht wurden.

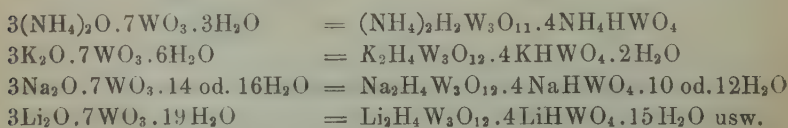
Man unterscheidet gegenwärtig im wesentlichen drei Arten von Wolframat en:

1. die sogenannten normalen Wolframate, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{WO}_4$; sie erleiden in wäßriger Lösung Hydrolyse und gehen zunächst in saure Salze $\text{Me}^{\text{I}}\text{HWO}_4$ über. Im Folgenden sollen sie als neutrale und saure Monowolframate bezeichnet werden;

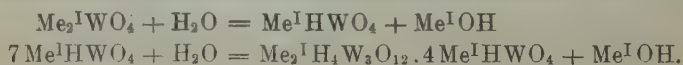
2. die Parawolframate, $3\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, die aus den Monowolframat en durch weitere Abspaltung von Basis (z. B. unter der Einwirkung schwacher Säuren) entstehen;

3. die Metawolframate, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; sie entstehen bei der längeren Einwirkung von Wasserstoffionen auf die Parawolframate und unterscheiden sich von den übrigen Wolframat en dadurch, daß in ihnen die Wolframsäure durch Säuren nicht mehr gefällt wird. Sie gleichen also hierin den sauren Molybdänsäurelösungen.

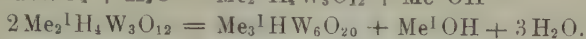
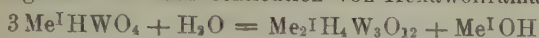
Die Bildungsweise und die Zusammensetzung der Parawolframate ist ganz analog der der Paramolybdate; es ist ihnen infolgedessen auch die analoge Formel zuzuschreiben. Sie sind zu betrachten als Verbindung von 1 Mol. Triwolframat mit 4 Mol. saurem Monowolframat. Es ist z. B.:



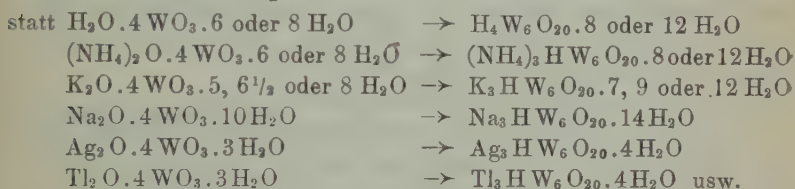
Ihre Bildung aus den Monowolframat en unter der Einwirkung von Wasserstoffionen läßt sich folgendermaßen formulieren:



Verläuft nun bei weiterer Einwirkung von Säure die Reaktion analog wie bei den Vanadaten und Molybdaten, so muß man die Bildung von Tri- und schließlich von Hexawolframat erwarten, nach:



Das Endprodukt der Einwirkung von Säuren auf Wolframate sind nun tatsächlich die als Metawolframate bezeichneten Salze. Daß deren empirische Formel $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ auch das Molekulargewicht darstellt, ist keineswegs erwiesen, und keine tatsächliche Beobachtung verbietet bis jetzt, sie als Hexawolframate zu betrachten. Formell wird dies zum Ausdruck gebracht, indem man die empirischen Formeln mit $1\frac{1}{2}$ multipliziert. Es ist also zu schreiben:



Der theoretische Prozentgehalt an Wasser und damit auch an den übrigen Bestandteilen, der von der Hexawolframatformel gefordert wird, ist in einigen Fällen, so bei der freien Metawolframsäure und beim Natriumsalz, etwas verschieden von den Werten der empirischen Formel. Die tatsächlichen Befunde verschiedener Forscher stimmen in bemerkenswerter Weise besser auf die Hexaformel als auf die empirische.

Berechnet für		Gefunden von			Berechnet für	
$\text{H}_4\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$		Rosenheim u. Kohn ¹⁾			$\text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	
WO_3	88.54	88.47	88.60	88.19		88.05
H_2O	11.46	11.53	11.40	11.81		11.95

Berechnet für		Gefunden von				
$\text{H}_4\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$		Rosenheim und Kohn ¹⁾		Scheibler	Sobolew	Copaux
WO_3	84.66	85.11	84.96	85.23	84.15	83.88
H_2O	15.34	14.93	15.06	15.14	15.75	16.12
						15.49
						15.52

Ber. für $\text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	
WO_3	85.13
H_2O	14.87

Berechnet für		Gefunden von		Berechnet für
$\text{Na}_3\text{HW}_6\text{O}_{20} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$		Scheibler ²⁾	Forcher ²⁾	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
WO_3	79.71	79.70	79.46	79.30
Na_2O	5.33	5.25	5.16	5.30
H_2O	14.96	15.02	15.02	15.40

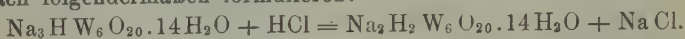
¹⁾ Z. a. Ch. 69, 255 [1911].

²⁾ s. Gmelin-Krauts Handbuch, 7. Aufl., III, 1, 805.

Sieht man nun zu, wie sich die Hexawolframat-Formulierung mit den sonstigen bisher bekannten Beobachtungen über die Metawolframate verträgt, so findet man, daß eine ganze Reihe von Reaktionen, die bisher ganz dunkel waren, bei Anwendung der neuen Formulierung eine ganz einfache Erklärung findet, und daß keine Beobachtung gegen sie spricht.

Fürs erste macht sie verständlich, daß, wie verschiedene Forscher festgestellt haben, ein Teil des Wassers in den Metawolframatn als Konstitutionswasser enthalten ist.

Ferner gibt Leontowitsch ¹⁾ an, daß er durch Versetzen einer Lösung des Natrium-metawolframat $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mit Salzsäure das Hexawolframat $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ erhalten hat. Wenn dem Natrium-metawolframat die neue Formel $\text{Na}_3\text{H}\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben wird, so läßt sich die bisher unverständliche Reaktion einfach folgendermaßen formulieren:



Es ist besonders bemerkenswert, daß die Zahl der Krystallwassermoleküle im Dinatrium-hexawolframat und im Natrium-metawolframat bei dieser Formulierung die gleiche wird. Die beiden bisher so verschieden formulierten Verbindungen sind eben nur verschieden saure Salze derselben Säure.

Als ein noch saureres Salz der Hexawolframsäure ist das Salz $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{WO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zu betrachten, das Ullik ²⁾ ebenfalls durch Einwirkung von Salzsäure (oder Salpetersäure) auf Natrium-metawolframat erhielt. Seine Zusammensetzung entspricht der eines Gemisches von Mono- und Dinatrium-hexawolframat, $\text{NaH}_3\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet für $\text{NaH}_3\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Gefunden von Ullik	Berechnet für $\text{Na}_2\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
WO_3	87.32	86.71	86.13
Na_2O	1.94	3.04	3.84
H_2O	10.74	10.33	10.03

Das von Marignac dargestellte Ammoniumsalz $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 16\text{WO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, das ebenfalls durch Einwirkung von Salzsäure auf Metawolframat entsteht und durch Zusatz von Ammoniak wieder in dieses zurückverwandelt wird, ist das saure Hexawolframat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

	Ber. für $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Gefunden von Marignac
WO_3	88.65	88.93
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	3.32	3.82
H_2O	8.03	—

¹⁾ M. 37, 130 [1905]. Dieses und die folgenden Beispiele sind Gmelin-Krauts Handbuch, 7. Aufl., Bd. III, Abt. 1 entnommen.

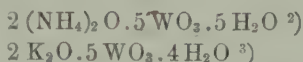
²⁾ Ber. Wien. Akad. II, 56, 157 [1867].

Auch die Auffassung, daß sich bei der Einwirkung von Säuren auf Monowolframat intermediär Triwolframat bildet, läßt sich durch längst bekannte Versuche stützen.

Das Kalium-tri wolframat $K_2H_2W_3O_{11} \cdot H_2O$ (oder vielleicht auch $K_2H_4W_3O_{12}$) bildet sich nach Lefort¹⁾ beim Eingießen einer Lösung von K_2WO_4 in kochende konzentrierte Essigsäure; es geht bei längerer Einwirkung von Essigsäure in Metawolframat, also Hexawolframat, über.

Das Natrium-tri wolframat $Na_2H_2W_3O_{11} \cdot 3H_2O$ entsteht nach Lefort beim Eintragen einer Lösung von $NaHWO_4$ in kochende konzentrierte Essigsäure.

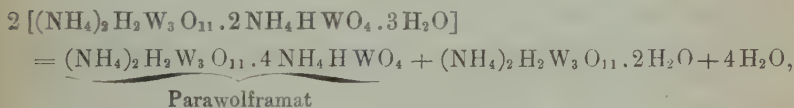
Die Verbindungen:



sind als Additionsprodukte von 1 Molekül Triwolframat mit 2 Molekülen saurem Monowolframat aufzufassen:



Sie sind unbeständig und zersetzen sich beim Umkrystallisieren, ersteres unter Bildung von Parawolframat nach:



letzteres in saures Monowolframat und Triwolframat. Von den Verbindungen zwischen Triwolframaten und sauren Monowolframaten sind offenbar diejenigen die beständigsten, welche auf 1 Molekül Triwolframat 4 Moleküle Monowolframat enthalten, also die sogen. Parawolframate.

Die angeführten Beispiele werden wohl genügen, um die Berechtigung der oben entwickelten Ansichten über die Konstitution der Wolframate darzutun. Molekulargewichtsbestimmungen lassen sich bei den Wolframaten vorläufig nicht ausführen; unzersetzt flüchtige oder lösliche Wolframsäureester sind nicht bekannt, und die wolframsauren Salze erleiden in wäßriger Lösung elektrolytische und hydro-

¹⁾ C. r. 82, 1182 [1876]; a. a. O. S. 785.

²⁾ Marignac, Gmelin-Kraut III, 1, 741.

³⁾ Lefort, a. a. O. S. 785.

lytische Dissoziation in unbekanntem Grade. Die analogen Formeln für die Vanadate, die den Anstoß zur Aufstellung obiger Wolframatformeln gegeben haben, sind aber auf Molekulargewichtsbestimmungen begründet.

München, am 5. April 1915.

85. Otto N. Witt: Nochmals das Verhalten von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten gegen Ozon.

(Eingegangen am 22. März 1915.)

Hr. C. Harries hat im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ einen Nachtrag zu seiner ersten Mitteilung über den im Titel genannten Gegenstand²⁾ gegeben, durch welchen er mich zwingt, auch meinerseits nochmals das Wort zu ergreifen, insbesondere auch deshalb, weil die ganze Angelegenheit später aufs neue zur Sprache kommen dürfte.

Was meine Begegnungen mit Hrn. Haller anbelangt, so blieben dieselben keineswegs auf den Sommer 1900 beschränkt, sondern haben sich in den folgenden Jahren, bis zum Herbst 1913, noch oft wiederholt, ohne daß ich mich erinnern kann, daß zwischen uns die in Frankreich herrschende »Empörung« über die Ozon-Angelegenheit je zur Sprache gekommen wäre. Daß Hr. Haller diese aus dem Jahre 1896 stammende Angelegenheit bis 1900 noch nicht gekannt, sondern erst gegen Ende 1901 erfahren haben sollte, scheint mir wenig wahrscheinlich, zumal da er schon in einem der ersten Kapitel seines 1901 erschienenen, also doch wohl 1900 geschriebenen Werkes über die Chemie auf der Welt-Ausstellung zu Paris die Fabrikation von Vanillin als eine der Verwendungsmöglichkeiten des Ozons anführt³⁾, wobei er freilich das Acetyl-eugenol als wichtigstes Rohmaterial bezeichnet. Dies scheint mir darauf hinzudeuten, daß Hr. Haller zur Zeit der Abfassung seines Werkes nicht nur das Ozon-Verfahren bereits kannte, sondern auch schon wußte, daß dasselbe in seiner Anwendung auf die nicht acetylierten Phenole mit ungesättigten Seitenketten technisch undurchführbar ist.

Hr. Haller soll nun nach Ansicht von Hrn. Harries seinen Vorwurf nicht so sehr gegen mich, als gegen das Kaiserliche Patent-

¹⁾ B. 48, 410 [1915].

²⁾ B. 48, 32 [1915].

³⁾ Rapports du Jury International. Classe 87. Arts chimiques et pharmacie. Rapport de M. A. Haller. Tome I, 1901, p. 121. Ozone.

amt gerichtet haben. Dazu aber hätte er erst recht keine Veranlassung gehabt, denn das Kaiserliche Patentamt hat das nachgesuchte Patent trotz des ungünstigen Ausfalles meines Gutachtens nicht etwa verweigert, sondern erteilt, und zwar unter der Nr. 97620, Kl. 12.

Wenn diese Erteilung des nachgesuchten Patenten sicher nicht als »Mangel an Objektivität gegen französische Patentnehmer« ausgelegt werden kann, so bildet sie andererseits auch keinen Beweis für ein zu weit gehendes Entgegenkommen, sondern lediglich dafür, daß die Behörde pflichtgemäß genau nach dem Buchstaben des Gesetzes entschieden hat. Das Gesetz erfordert als Kriterien einer Erfindung die Neuheit und die technische Verwendbarkeit eines Verfahrens. Die Frage nach einem gewerblichen Fortschritt, also einer Vereinfachung oder Verbesserung im Vergleiche zu den schon bekannten Methoden der Technik, kann bloß als »neuheitsbegründend« in Frage kommen, wenn an der Neuheit des in dem Verfahren zur Anwendung kommenden chemischen Vorganges berechtigte Zweifel bestehen. Ist dies nicht der Fall, so ist es für die Patentierung ganz gleichgültig, ob das zum Patent angemeldete Verfahren den bekannten gegenüber irgend welche Vorteile bietet oder nicht.

Im vorliegenden Fall ist nun das Kaiserliche Patentamt zu der Überzeugung gekommen, daß das Ozon-Verfahren an sich neu sei. Damit verloren die Ausführungen meines Gutachtens, in welchem lediglich die Frage nach dem Vorliegen eines gewerblichen Fortschrittes untersucht und verneint worden war, jegliche Bedeutung für die Patenterteilung. Hätte dagegen das Kaiserliche Patentamt sich auf den Standpunkt der einsprechenden Firma stellen können, daß das im allgemeinen als starkes Oxydationsmittel bekannte Ozon auch im vorliegenden Falle lediglich als patentrechtliches Äquivalent der Bichromate und sonstigen Oxydationsmittel aufzufassen sei, so hätte jedenfalls der durch meine Arbeit bewiesene Mangel des gewerblichen Fortschrittes zu einer Versagung des nachgesuchten Patenten führen müssen.

Es erscheint mir fraglich, ob die französischen Patentanmelder klar erkannt haben, daß sie es diesem logischen Zusammenhange verdankten, daß sie ihr Patent erhielten.

86. K. Fajans und F. Richter: Das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen. II.

(Eingegangen am 8. April 1915.)

1. Einleitung.

In einer früheren Abhandlung haben K. Fajans und P. Beer¹⁾ gezeigt, daß man das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen durch folgende Regel ausdrücken kann: Ein Radioelement fällt aus äußerst verdünnten Lösungen mit den verschiedensten Niederschlägen gewöhnlicher Elemente aus, falls diese unter Bedingungen erzeugt werden, unter welchen das Radioelement ausfallen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten zugegen wäre. Für die meisten Fälle ist diese Regel gleichbedeutend mit der Bedingung, daß das Radioelement, um ausgefällt zu werden, mit dem fällenden Anion ein schwer lösliches Salz bilden muß. Der Versuch der Deutung dieser auf den ersten Blick fast selbstverständlich scheinenden Regel führte zu bemerkenswerten Konsequenzen. Indem nachgewiesen wurde, daß die Ausfällung der Radioelemente lange vor dem Erreichen des Löslichkeitsproduktes des betreffenden Salzes erfolgen kann, und daß auch der Isomorphismus für die meisten Fälle nicht als maßgebender Faktor in Betracht kommt, blieb die Annahme übrig, daß hier Adsorptionserscheinungen eine große Rolle spielen müssen. Die genannte Regel deutete also einen Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und chemischen Eigenschaften²⁾, speziell der Löslichkeit, an.

Wie Fajans und Beer hervorheben, besitzt die von ihnen formulierte Fällungsregel zunächst einen qualitativen Charakter; sie unterscheidet zwischen Fällen, wo ein Radioelement ausfällt oder nicht ausfällt. Es erschien deshalb von Wichtigkeit, die betreffenden Erscheinungen einer näheren quantitativen Prüfung zu unterziehen. Die vorliegende Arbeit bringt unsere bisher nach dieser Richtung ausgeführten Versuche.

Es sei gleich erwähnt, daß seit dem Erscheinen der Arbeit von Fajans und Beer einige Abhandlungen veröffentlicht wurden, die mit unserem Problem in Zusammenhang stehen. Sie werden weiter unten besprochen.

2. Versuchsanordnung.

Der allgemeine Gang der meisten hier zu beschreibenden Versuche bestand darin, daß zu einer Lösung, die eine bestimmte radio-

¹⁾ B. 46, 3486 [1913]; P. Beer, Dissert., Karlsruhe 1914.

²⁾ Vergl. F. Haber, Journ. Soc. chem. Industr. 33, 50 [1914].

aktiv gemessene Menge des betreffenden Radioelements enthielt (benutzt wurde Thorium B), ein lösliches Salz eines gewöhnlichen Elements zugefügt und dieses durch ein geeignetes Reagens ausgefällt wurde. Man bestimmte dann durch Messung der Aktivität im Niederschlag bzw. in der Lösung (oder in beiden), wieviel von dem Radioelement ausgefallen ist.

Zu diesem Zweck wurde der Niederschlag von der Lösung entweder abfiltriert oder in den meisten Fällen abzentrifugiert. Als Beispiel sei hier je ein in dieser Weise ausgeführter Versuch näher beschrieben¹⁾. Die absolute Menge des Thoriums B zur Zeit der Fällung variierte in den verschiedenen Versuchen zwischen $1-5 \cdot 10^{-13}$ g.

Filtration. Fällung von ThB mit Silberchlorid.

Das Thorium B wurde durch Sammeln des aktiven Niederschlags der Thorium-Emanation in gewohnter Weise durch Exposition eines negativ geladenen Platindrhtes aus einem Mesothoriumpräparat gewonnen. Es wurde vom Platindrht mit 5 ccm $\frac{1}{1000}n$ -Salpetersäure abgelöst und auf 25 ccm verdünnt. Zu 10 ccm dieser Lösung wurden ca. 0.1 g AgNO_3 zugefügt, mit 5 ccm $2n\text{-HCl}$ in der Kälte gefällt, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, durch ein gewogenes Filter filtriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. Sowohl im Filtrat wie im Niederschlage wurde in folgender Weise die Aktivität gemessen. Der auf dem Filter getrocknete AgCl -Niederschlag wog 0.0902 g. Davon wurden zur Aktivitätsmessung 0.0871 g (96.6 %) auf einem Porzellandeckel von 4 cm Durchmesser möglichst gleichmäßig ausgebreitet. Der Deckel konnte in eine genau reproduzierbare Lage unter den mit dünner Aluminiumfolie bedeckten Ausschnitt im Boden eines kubischen β -Strahlenelektroskopes fixiert werden. Alle Messungen an Thorium B wurden erst nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts mit Thorium C ausgeführt (mindestens 4 Stunden nach der letzten Operation), und zwar mit Einschalten eines Aluminiumschirmes von 0.05 mm, welcher nur β -Strahlen, keine α -Strahlen durchläßt. Der Abfall des ThB erfolgte immer mit der bekannten Halbwertszeit von 10.6 Stunden. Um die Aktivität des Niederschlags mit der des Filtrats bzw. der ursprünglichen Lösung zu vergleichen, wurden 2 ccm der letzteren bzw. das Filtrat mit dem Washwasser eingedampft. Da die Strahlung des gefällten ThB durch das AgCl zum Teil adsorbiert wird, wurde auch bei der Urlösung und dem Filtrat zum Eindampfdruckstand 0.087 g AgNO_3 zugefügt, mit Wasser versetzt und auf gleichem Porzellandeckel eingedampft. Aus den Abfallskurven konnte die Aktivität der verschiedenen Präparate für einen beliebigen gleichen Zeitpunkt interpoliert werden. Sie betrug z. B. 9.6 Stunden nach der Fällung in Skalenteilen pro Minute:

¹⁾ Näheres über die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wird in der Dissertation von F. Richter, Karlsruhe 1915, angegeben.

Filtrat	92.0
96.6% des Niederschlags 52.0, der ganze Niederschlag . . .	53.8
zusammen	145.8

2 ccm der Urlösung zeigten zur gleichen Zeit die Aktivität 30.0, also 10 ccm, die zur Fällung genommen wurden, 150.0. Die fehlenden 4.2 Skt./Min. mußten also im Papier des Filters adsorbiert worden sein. Das Filter zeigte in der Tat eine Aktivität 7.3, während die auf ihm zurückbleibenden 3.4 % des AgCl-Niederschlags eine Aktivität von nur 1.8 Skt./Min. zukommt. Die Übereinstimmung ist also befriedigend. Aus dem Versuch folgt, daß mit AgCl $53.8:150 = 35.9\%$ des ThB ausgefallen sind. Dieser Wert macht keinen Anspruch auf große Genauigkeit, da ja beim Auswaschen des Niederschlags ein kleiner Teil der Aktivität von ihm wohl entfernt wurde. Der Versuch soll hauptsächlich als Beweis dienen für die Zuverlässigkeit der analytischen Methode.

Zentrifugieren. Fällung von ThB mit Mangancarbonat.

In 5 ccm einer Urlösung, die durch Auflösen des aktiven Niederschlags in 2 ccm $\frac{1}{10000}$ n-HCl und Verdünnen auf 25 ccm hergestellt worden ist, wurden 0.1 g Manganchlorid gelöst und dazu 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoncarbonat zugefügt. Das ausgefallene Mangancarbonat wurde abzentrifugiert, von der klaren Lösung 2 ccm abpipettiert und eingedampft. Die Ammonsalze wurden durch schwaches Erhitzen über freier Flamme verjagt, wobei, wie Vorversuche zeigten, vom ThB nichts verloren geht. Man bekam so das ThB in unendlich dünner Schicht und konnte seine Aktivität mit der der unveränderten eingedampften Urlösung vergleichen. Für gleiche Zeit betrug die Aktivität von

2 ccm Urlösung	30.0
2 ccm der gefällten Lösung :	0.43.

Da letztere $\frac{1}{5}$ der Lösung betragen, in der 5 ccm der Urlösung sich befanden, also 1 ccm der Urlösung entsprechen, blieben also nach Ausfällung des Mangancarbonats in der Lösung $0.86:30.0 = 2.9\%$ d. h. das Mangancarbonat fällt 97.1% des ThB aus. Ein Parallelversuch ergab 97.0% .

3. Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und Löslichkeit der Salze des Thorium B.

Nach der oben erwähnten Regel fällt ein Radioelement aus, wenn sein Salz mit dem fällenden Anion schwer löslich, fällt nicht aus, wenn dieses leicht löslich ist. Um diesen Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und Löslichkeit näher zu untersuchen, wählten wir das Thorium B, ein Glied der Bleiplejade, dessen Salze also die gleiche molare Löslichkeit wie die entsprechenden Bleisalze besitzen müssen¹⁾.

¹⁾ Vergl. K. Fajans, Physik. Z. 15, 935 [1914].

Tabelle 1.

Nieder- schlag	Bedingungen der Fällung und Art der Trennung des Niederschlags	Aus- gefallene ThB- Menge in %	Löslichkeit in Millimol-Litern
Bi_2S_3	0.13 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in 15 ccm 1n- NO_3H , Einleiten H_2S , warm gefällt, filtriert ¹⁾	99.4	PbS 0.001
MnCO_3	0.1 g MnCl_2 in 5 ccm $\frac{1}{1000000}$ n-HCl mit 5 ccm kaltgesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Lösung, zentrifugiert	97.0 97.1	PbCO_3 0.01
BaSO_4	0.05 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in 10 ccm 0.1n- HNO_3 mit 2n- H_2SO_4 , filtriert ¹⁾	98.0 96.2	PbSO_4 0.05
AgJ	0.0806 g KJ in 5 ccm $\frac{5}{10000}$ n- NO_3H mit 0.0850 g AgNO_3 in 5 ccm H_2O , zentrifugiert	35.8	PbJ_2 1.5
AgJ	0.0850 g AgNO_3 in $\frac{5}{10000}$ n- NO_3H mit 0.0806 g KJ in 5 ccm H_2O , zentrifugiert	27.8	
AgCl	0.17 g AgNO_3 in 5 ccm $\frac{5}{10000}$ n- NO_3H mit 5 ccm 0.227n-HCl, kalt gefällt, erwärmt, Niederschlag ab- sitzen lassen, abpipettiert	18.8 34.8 44	PbCl_2 30
AgCl	0.107 g AgNO_3 in 10 ccm mit 5 ccm 2n-HCl kalt gefällt, erwärmt, filtriert ¹⁾	35.9	PbCl_2 5
Nitron- nitrat ²⁾	0.1 g Nitron in 5 ccm 2-proz. Essig- säure + 25 ccm H_2O mit 25 ccm 0.44n- NO_3H , filtriert ³⁾	0 0 3.3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1500

Die vorstehende Tabelle 1 gibt die erhaltenen Resultate wieder. Die erste Spalte enthält die Bezeichnung des ausgefällten gewöhnlichen Salzes. Es handelt sich um schwer lösliche Niederschläge und

¹⁾ Bei diesen Versuchen ist der erhaltene Wert als untere Grenze zu betrachten, da beim Waschen der Niederschläge möglicherweise ein kleiner Teil des ausgefällten ThB entfernt wurde.

²⁾ Das Nitron von M. Busch (Diphenyl-endanilo-hydrotriazol) bildet ein schwer lösliches Nitrat ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{HNO}_3$), worauf uns Dr. A. Koenig freundlichst aufmerksam gemacht hat.

³⁾ Es wurde durch ein Platin-Gooch-Neubaur-Tiegel filtriert, die Flüssigkeit so gut als möglich an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, der Niederschlag aber nicht gewaschen, um etwa adsorbiertes ThB nicht wegzulösen, sondern die Menge der noch anhaftenden aktiven Lösung (ca. 0.3 g) durch Wägen des Niederschlags vor und nach dem Trocknen bestimmt. Von der gemessenen Aktivität des getrockneten Niederschlags wurde die für die anhaftende Flüssigkeit berechnete abgezogen.

die Fällung des betreffenden gewöhnlichen Kations war in diesen Versuchen praktisch quantitativ¹⁾. Aus den Angaben der zweiten Spalte ist zu ersehen, auf welche Weise der Niederschlag erzeugt wurde. Die je an erster Stelle genannte Lösung enthielt das ThB, und in ihr wurde die abgewogene Menge des festen Salzes gelöst und dann mit der zweitgenannten Lösung versetzt. Die Angaben filtriert bzw. zentrifugiert sagen aus, ob die radioaktive Analyse auf die im zweiten Kapitel für das Silberchlorid oder für das Mangancarbonat angegebene Art ausgeführt wurde.

Die dritte Spalte gibt den Bruchteil der ursprünglichen Menge des ThB an, der von dem Niederschlag mitgefällt wurde. Die vierte Spalte endlich enthält die Löslichkeit des Salzes von Blei mit dem fällenden Anion in Millimol/Liter. Es handelt sich dabei nur um Angaben der Größenordnung; sie gelten für die Konzentration des fällenden Anions nach der Fällung. So erklären sich die verschiedenen Angaben für die Löslichkeit des $PbCl_2$ in den Versuchen mit verschiedenen HCl-Konzentrationen.

Wie die Tabelle lehrt, besteht ein unverkennbarer Parallelismus zwischen der Fällbarkeit des ThB und der Löslichkeit seiner Salze mit dem fällenden Anion. Viel mehr läßt sich vorerst auf Grund dieser Versuche nicht sagen, denn man darf nicht vergessen, daß auf die Resultate eine Reihe von Faktoren Einfluß hat, die bei den verschiedenen Niederschlägen kaum vergleichbar sind. Es spricht alles dafür, daß man es bei diesen Fällungen in vielen Fällen mit oberflächlichen Adsorptionsercheinungen zu tun hat. Es muß somit die Größe der Oberfläche, d. h. der Dispersitätsgrad des Niederschlags von großem Einfluß sein. Da dieser von Fall zu Fall sehr wechselt und auch bei derselben Substanz in hohem Maße von den Fällungsbedingungen abhängt, haben wir auch kein Gewicht darauf gelegt, mit genau denselben Substanzmengen zu arbeiten. Weiterhin ist es auch zweifelhaft, ob man es mit Gleichgewichtszuständen zu tun hat. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, daß, so weit die gesammelten Erfahrungen reichen, man die Salze des ThB in drei Gruppen einteilen kann: bis zu einer Löslichkeit von ca. 0.05 Millimol/Liter ist die Ausfällung des ThB fast quantitativ. Das zu 1.5 Mol/Liter lösliche Nitrat wird praktisch gar nicht mitgefällt und dazwischen befindet sich ein Gebiet, wo eine teilweise Ausfällung erfolgt. In diesem Gebiet wird der Grad der Ausfällung ganz besonders von den Fällungsbedingungen abhängen,

¹⁾ Nur in den Versuchen mit Silberjodid wurde ein kleiner Überschuß an Ag-Ionen angewandt, um eine bessere Ausflockung des Niederschlags zu erreichen.

und seine weitere Untersuchung wird für die Aufklärung des Mechanismus der Niederschlagsbildung besonders lohnend.

Man bemerkt zwischen den zwei Versuchen mit Silberjodid, wo in einem Falle die aktive Substanz beim AgNO_3 sich befand und dieses mit KJ gefällt wurde, während im anderen Versuch umgekehrt das mit ThB versetzte KJ durch AgNO_3 gefällt wurde, einen weit außerhalb der Versuchsfehler liegenden Unterschied. Die Art der Entstehung des Niederschlags ist ja nach den Untersuchungen von A. Lottermoser¹⁾ in diesen beiden Fällen verschieden. Wie aber die drei Versuche der AgCl-Fällung durch 0.227 *n*-HCl zeigen, sind die Resultate in diesem mittleren Gebiet auch unter anscheinend gleichen Bedingungen nicht gut reproduzierbar. Bei diesen Versuchen können ja die Unterschiede in der Entstehung des Niederschlags nur in der Geschwindigkeit der Vermischung der reagierenden Lösungen, in der Länge der Erwärmung der Mischung zwecks Koagulierung des Niederschlags u. ä. liegen. Es ist klar, daß aus diesen Gründen das Suchen nach quantitativen Zusammenhängen innerhalb des genannten mittleren Gebietes verfrüht wäre.

4. Unvollständige Fällung des gewöhnlichen Metalls.

Bei den bisherigen Versuchen wurde das zur radioaktiven Lösung zugesetzte Metall praktisch vollständig ausgefällt. Sowohl für praktische Zwecke, wie für eine theoretische Deutung des Verhaltens der Radioelemente bei Fällungen erscheint es wichtig zu erfahren, wie sich das Radioelement verhält, wenn das zugesetzte gewöhnliche Metall partiell aus der Lösung gefällt wird. Ein zu diesem Zweck ausgeführter Versuch sei hier angegeben.

Zu den Lösungen des ThB wurde abgewogenes Bariumnitrat zugefügt und das Barium mit $\frac{1}{10}$ *n*-Schwefelsäure in verschiedenem, durch Wägung des abfiltrierten Bariumsulfat-Niederschlags bestimmten Grade ausgefällt. Die Aktivität wurde, wie vorher beschrieben, im Niederschlag und Filtrat gemessen. Die Tabelle 2 gibt die Resultate wieder.

Tabelle 2.

BaSO ₄ gefällt zu	ThB fällt zu
quantitativ	97 %
62.6 %	61 »
24.5 »	19.5 »

Es tritt hierbei eine ganz ähnliche Erscheinung auf wie bei partieller Fällung von Barium aus einer Barium-Radium-Lösung.

¹⁾ J. pr. [2] 72, 39 [1905].

Während aber im letzteren Falle das Radium in den Krystallen angereichert wird, scheint hier eine Anreicherung des ThB in der Lösung stattzufinden, was wohl mit der leichteren Löslichkeit des Bleisulfats im Vergleich zum Bariumsulfat zusammenhängt.

5. Abhängigkeit von der Löslichkeit des gefällten Niederschlages.

Die Fällungsregel in ihrer ursprünglichen Fassung berücksichtigt nicht näher die Natur des gefällten Niederschlages, sie fordert nur, daß die Fällung durch Anionen geschieht, mit denen das Radioelement schwer lösliche Salze bildet. Nun hat aber J. Wojtaszewski¹⁾ gezeigt, daß Uran X — isotyp mit Thorium — aus Uranlösungen mit Hydroxyden oder Sulfaten verschiedener Metalle in verschiedenem Grade ausfällt, und zwar scheint nach seinen Versuchen die Mitreißungsfähigkeit und Löslichkeit der chemisch analogen Niederschläge antibat zu sein. Da seine Resultate durch die Gegenwart des Urans, das zum Teil mitgefällt wird, etwas getrübt sind, seien hier einige Versuche angeführt, die diese Frage betreffen.

Wie die Tabelle 1 zeigt, fällt das schwer lösliche MnCO_3 das ThB zu 97 % aus. In einem ähnlichen Versuch mit dem schwer löslichen Bariumcarbonat fiel das ThB zu 94 % aus. Auf der anderen Seite wurde das sehr leicht lösliche Ammoniumcarbonat aus ThB-Lösungen auf folgende zwei Weisen gefällt.

Einerseits wurde in eine ThB-haltige kaltesättigte Lösung des Ammoniumcarbonats gasförmiges Ammoniak eingeleitet, die ausgeschiedenen Krystalle durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt und in der letzteren, ähnlich wie früher bei Mangancarbonat, die Aktivität gemessen und mit der der ursprünglichen Lösung verglichen. Zwei Parallelversuche ergaben, daß 3.2 bzw. 7.8 % des ThB aus der Lösung entfernt wurden.

Andererseits wurden 5 ccm einer bei 19° gesättigten Ammoniumcarbonatlösung mit 5 ccm der ThB-Lösung vermischt, dazu 0.4 g festes Ammoniumcarbonat zugefügt, auf 30° erwärmt, wodurch alles in Lösung ging und dann in Eiswasser abgekühlt, die Krystalle schnell zentrifugiert, die klare Lösung abgegossen und bei 19° 2 ccm zur Aktivitätsmessung abpipettiert. Der Vergleich mit der Urlösung zeigte, daß 9 % ThB mit den Ammoniumcarbonat-Krystallen ausgefallen sind.

Wenn auch wegen der Leichtlöslichkeit des Ammoniumcarbonats schwer scharf definierte Bedingungen herzustellen sind, so zeigen doch die angegebenen Versuche, daß im Gegensatz zu den schwer löslichen Carbonaten hier nur wenige Prozente des ThB mitgerissen werden. Wir müssen daraus folgern, daß es für die Ausfällung eines Radioelementes durchaus nicht gleichgültig ist, welches Kation durch das

¹⁾ Dissert., Freiburg (Schweiz), 1913.

betreffende Anion gefällt wird und unsere Resultate stehen mit der von Wojtaszewski angegebenen Abhängigkeit der Fällungsfähigkeit der Niederschläge von ihrer Löslichkeit in bester Übereinstimmung.

Der Grund, weshalb trotzdem die Fällungsregel in der ursprünglichen Form sich praktisch so gut bewährt, rührt daher, daß man ja in den allermeisten Fällen bei solchen Versuchen schwer lösliche Niederschläge verwendet. Auch die Resultate der Tabelle 1 werden durch die Abhängigkeit der Fällungsfähigkeit der Niederschläge von ihrer Löslichkeit nicht beeinflusst, weil ja alle dort angegebenen Versuche mit schwer löslichen Niederschlägen ausgeführt wurden. Nur für schwer lösliche Niederschläge darf der Parallelismus zwischen Fällbarkeit des Radioelementes und der Löslichkeit seiner Salze mit dem fällenden Anion beansprucht werden.

6. Fällung und Adsorption der Radioelemente.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, führten die Deutungsversuche der Fällungserscheinungen zu der Vermutung, daß zwischen Adsorbierbarkeit der Salze der Radioelemente und ihrer Löslichkeit ein Zusammenhang besteht. Dies wurde durch einige Arbeiten anderer Autoren inzwischen bewiesen. J. Wojtaszewski¹⁾ zeigte, daß zwischen der Fähigkeit verschiedener Hydroxyde, Sulfide und Sulfate, die in Lösungen von Uran X gefällt wurden, dieses mitzureißen und ihrem Vermögen, das Uran X zu adsorbieren, wenn sie außerhalb der radioaktiven Lösung erzeugt werden und dann mit ihr geschüttelt werden, ein deutlicher Parallelismus besteht. F. Paneth²⁾ hat auf Grund seiner Versuche über kolloidale Lösungen radioaktiver Substanzen einerseits und der Arbeiten von Fajans, Beer, Wojtaszewski andererseits hervorgehoben, daß bei den Adsorptionen der radioaktiven Salze die chemischen Eigenschaften sowohl des Adsorbens wie des adsorbierten Stoffes eine große Rolle spielen müssen. Schließlich haben K. Horovitz und F. Paneth³⁾ ihre Resultate über Adsorption von Radioelementen an schwer löslichen Salzen und Oxyden durch die Regel ausgedrückt, daß jene Radioelemente gut adsorbiert werden, deren Verbindung mit dem Anion des Adsorbens schwer löslich ist.

Bevor wir auf die Konsequenzen, die diese Resultate für unser Problem haben, eingehen, seien noch einige Beobachtungen erwähnt, die den Parallelismus zwischen dem Verhalten der Radioelemente bei

¹⁾ l. c.

²⁾ Kolloidzeitschr. 13, 297 [1913].

³⁾ Mitt. aus d. Wiener Inst. f. Radiumforschung LXIII; vergl. F. Paneth, Physik. Z. 15, 924 [1914].

Fällungen und Adsorptionen betreffen. Wie oben gezeigt wurde, wird das ThB von schwer löslichen Carbonaten praktisch quantitativ mitgefällt, während mit Ammoniumcarbonat nur eine unbeträchtliche Ausfällung erfolgt. In Parallele dazu führten wir folgende Adsorptionsversuche aus. Einerseits wurde eine Lösung von ThB mit 0.2 g frisch gefälltem und getrocknetem Calciumcarbonat, das zu den schwerst löslichen Carbonaten gehört, geschüttelt. Das ThB wurde in zwei Versuchen zu 97.4 bzw. 97 % adsorbiert. Andererseits wurde eine gesättigte ThoriumB-haltige Ammoniumcarbonat-Lösung mit 0.6 g festen Ammoniumcarbonats geschüttelt, wobei das ThB vollständig in der Lösung blieb. Also auch diese Versuche bestätigen den Parallelismus zwischen der Fähigkeit der Niederschläge, ein Radioelement zu adsorbieren bzw. auszufällen.

Ein für die Theorie dieser Erscheinungen sehr wesentlicher Punkt mußte noch entschieden werden. Horovitz und Paneth schließen auf Grund ihrer Versuche, daß bei den Adsorptionen die chemische Natur des Adsorbens, nicht die Ionen des Lösungsmittels in erster Linie maßgebend ist. Es genügt nach ihnen nicht, daß in der Lösung ein Anion vorhanden ist, das mit dem Radioelement ein schwer lösliches Salz bildet, sondern es muß ein solches Anion einen Bestandteil des Niederschlages bilden, damit dieser gut adsorbiert. Ob dasselbe auch für die Fällungsversuche gilt, läßt sich auf Grund der vorhandenen Erfahrungen nicht entscheiden. Fast bei sämtlichen üblichen Fällungsversuchen erscheinen ja die Anionen der Lösung auch im Niederschlage.

Die bekannte Ausfällung des Radioaktiniums — Thoriumplejade — mit Schwefel aus Thiosulfatlösung¹⁾ bildet wohl nur eine scheinbare Ausnahme, denn die dazu verwendeten Aktiniumlösungen enthielten kleine Beimengungen von seltenen Erden, die dabei als Hydroxyde ausfallen. Diese und nicht der Schwefel stellen wohl das fällende Prinzip dar.

Es seien hier einige Versuche beschrieben, die zur Klärung dieser Frage beitragen. Wird aus einer essigsauren Nitronlösung des ThB das Nitron durch Salpetersäure gefällt, so bleibt das ThB praktisch quantitativ in der Lösung. Wie Tabelle 1 zeigt, konnte in zwei derartigen Versuchen überhaupt keine mitgefällte Aktivität im Niederschlage gefunden werden, während in einem dritten Versuch 3.3 % des ThB mitgefällt wurden. Es wurden nun zwei weitere Versuche ausgeführt, die sich nur dadurch von den in Tabelle 1 angegebenen unterscheiden, daß die zur Fällung des Nitrons benutzte Salpetersäure 0.1 g Ammonsulfat enthielt. Der Niederschlag fällte 0.87 bzw. 1.75 % ThB, was also keinen sicheren Unterschied gegen

¹⁾ O. Hahn, Physik. Z. 7, 855 [1906].

die Versuche ohne Sulfat zeigt. Dies beweist also, daß die Anwesenheit der Sulfat-Ionen in der Lösung nicht genügt, um ThB, das ein schwer lösliches Sulfat bildet, mit Nitronnitrat auszufällen. Der Niederschlag dürfte in diesem Versuche keine Sulfatgruppen enthalten haben, da Nitronsulfat leicht löslich ist.

Sehr lehrreich ist weiterhin folgender Versuch. Wird eine Ferrisalzlösung mit Natrium- oder Ammonacetat versetzt und erhitzt, so scheidet sich das Eisen als basisches Acetat, $\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, aus. Unter diesen Umständen fällt Blei nicht aus, da die OH' -Konzentration nicht genügt, um das $\text{Pb}(\text{OH})_2$ auszufällen. Es war nun die Frage zu beantworten, ob die Anwesenheit der Hydroxylgruppen im Eisenniederschlag genügt, um trotzdem das ThB mitzufällen. Zu diesem Zweck wurde 0.1 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in 5 ccm der aktiven Lösung aufgelöst, mit 5 ccm 0.5-n Natrium- bzw. Ammonacetatlösung versetzt, im siedenden Wasser erhitzt, schnell zentrifugiert, die klare Lösung abgegossen, nach Erkalten 3 ccm abpipettiert und eingedampft. In beiden Versuchen waren die Lösungen vollkommen inaktiv, so daß das ThB quantitativ ausgefällt wurde. Für diese Ausfällung kann die Acetatgruppe im Niederschlag oder Lösung keineswegs verantwortlich gemacht werden, da Bleiacetat leicht löslich ist. Man kann nicht umhin in der Anwesenheit der Hydroxylgruppe im Niederschlag die Ursache der Fällung des ThB zu suchen.

Wenn auch die obigen Versuche nicht genug zahlreich sind, um die Frage endgültig zu entscheiden, so sprechen sie jedenfalls zugunsten der Auffassung, daß auch für die Fällung der Radioelemente weniger die Ionen der Lösung, als die negativen Bestandteile des gefällten Niederschlages maßgebend sind.

7. Feste Lösungen und Adsorption bei Fällungen der Radioelemente.

Es sei hier die Frage diskutiert, welche Rolle bei der Ausfällung der Radioelemente einerseits der Bildung fester Lösungen, andererseits oberflächlichen Adsorptionserscheinungen zukommt. Daß nur diese zwei Faktoren für die Erklärung der allermeisten Fälle der Ausfällung der Radioelemente in Betracht kommen und nicht die Erreichung des Löslichkeitsproduktes folgt schon aus den winzigen Konzentrationen, in welchen die Radioelemente auftreten. Es wurde auch in der früheren Abhandlung gezeigt¹⁾, daß z. B. die Ausfällung des Radium B mit AgJ 10 Zehnerpotenzen unterhalb des Löslich-

¹⁾ Vergl. auch F. Paneth, Kolloidtschr. 13, 303 [1913].

keitsproduktes des $\text{RaBJ}_2(\text{PbJ}_2)$ erfolgt, eine ähnliche Rechnung¹⁾ für die Ausfällung des ThB mit Silberchlorid ergibt sogar über 12 Zehnerpotenzen.

Man kann nun von vornherein erwarten, daß je näher die chemische Analogie zwischen dem gewöhnlichen Metall und dem Radioelement ist, um so größer die Wahrscheinlichkeit für die Bildung fester Lösungen sein wird. So kann es keinem Zweifel unterliegen, daß wenn die Ausfällung durch ein isotopes Element erfolgt (z. B. ThB oder RaB durch Bleiniederschläge) das Radioelement im ganzen Niederschlag gleichmäßig verteilt, d. h. in fester Lösung enthalten ist. Nur auf diese Weise läßt sich die Untrennbarkeit der Isotopen durch fraktionierte Fällungen, unabhängig vom ursprünglichen Mischungsverhältnis, erklären²⁾. Einem zu anderem Zweck ausgeführten Versuch von G. v. Hevesy und E. Róna³⁾ können wir übrigens einen Beweis dafür entnehmen, daß beim Fällen von ThB mit PbCl_2 eine feste Lösung entsteht. Bei 24 Stunden langem Schütteln des durch Fällung erhaltenen aktiven festen PbCl_2 mit einer gesättigten Lösung von inaktivem PbCl_2 sind nur $\frac{1}{2}\%$ des ThB in die Lösung übergegangen. Würde das ThB von PbCl_2 bei der Fällung nur oberflächlich absorbiert worden sein, so müßte nach so langem Schütteln längst eine gleichmäßige Verteilung des ThB zwischen der Oberfläche des festen und dem gelösten PbCl_2 stattgefunden haben. Bei den benutzten Substanzmengen müßte dann weit über die Hälfte des ThB in der Lösung zu finden sein.

Wendet man sich nun solchen Fällen zu, wie dem Ausfallen der Radiumsalze mit Bariumniederschlägen, so dürfte auch hier wegen der nahen chemischen Analogie dieser Elemente die Bildung fester Lösungen der maßgebende Faktor sein⁴⁾, wie auch bei der Fällung der Bleisotopen mit Bariumsulfat, da ja Bleisulfat und Bariumsulfat isomorph sind.

Von besonderem Interesse ist indessen die oben aufgeworfene Frage für solche Fälle, wo zwischen dem Radioelement und dem gewöhnlichen Metall keine Analogie besteht, wie z. B. bei AgCl (regulär) und ThBCl_2 (PbCl_2 rhombisch), oder wo gar so

¹⁾ Nach der Fällung des Silberchlorids durch 0.227-n. Salzsäure, wobei 44 % des ThB ausgefallen sind (Tabelle 1) war die Konzentration des ThB in der Lösung ca. $2 \cdot 10^{-13}$ Mol/l, die des Cl' 0.01 Mol/l also das Produkt $(\text{ThB} \cdot \cdot)(\text{Cl}')^2 = 2 \cdot 10^{-17}$, während das Löslichkeitsprodukt $(\text{Pb} \cdot \cdot)(\text{Cl}')^2 = 6 \cdot 10^{-5}$ ist. (Vergl v. Ende, Z. a. Ch. 26, 126 [1903].)

²⁾ K. Fajans, Physik. Z. 15, 935 [1914], ³⁾ Ph. Ch. 89, 300 [1915].

⁴⁾ D. Strömholm und The Svedberg, Z. a. Ch. 61, 338: 63, 197 [1909].

große Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung, wie bei $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und $\text{ThB}(\text{OH})_2$ auftreten. Solche Stoffe sind nicht fähig in wägbaren Mengen einander in festem Zustande merklich aufzunehmen, die Frage inwieweit sie es bei den winzigen Konzentrationen der Radioelemente zu tun vermögen, ist noch offen.

Einige in dieser Richtung angestellten Versuche, die prüfen sollten, ob die Fällung des ThB mit AgCl auf Bildung fester Lösung oder Adsorption beruht, seien hier angeführt. Wie die Tabelle 1 angibt, wurde bei der Fällung des Silberchlorids mit 0.227-n. Salzsäure in drei Versuchen 18.8, 34.8 bzw. 44 % des ThB ausgefällt. Es wurden nun zwei Adsorptionsversuche angestellt, bei denen fertiges Silberchlorid, das in genau der gleichen Weise dargestellt worden ist¹⁾, wie bei den Fällungsversuchen, mit 10 ccm einer ThB-Lösung geschüttelt wurde.

Die zu diesen Versuchen verwendete ThB-Lösung hatte in einem Versuch dieselbe chemische Zusammensetzung wie die Lösung am Schlusse der Fällung bei den Fällungsversuchen (0.1-n NO_3H , 0.01-n HCl) im anderen enthielt sie nur 0.1-n NO_3H . Nach 10 Minuten langem kräftigem Schütteln, wobei das Adsorptionsgleichgewicht nahezu erreicht sein mußte, wurden die Lösungen kurze Zeit zum besseren Absitzen des Niederschlages erwärmt (ähnlich wie bei den Fällungsversuchen) dann in der Kälte ein bekannter Teil der Lösung abpipettiert und nach dem Eindampfen gemessen.

Im ersten Versuch wurden ca. 5 % des ThB adsorbiert, im zweiten konnte keine Abnahme der Aktivität der Lösung festgestellt werden und der an der Wasserstrahlpumpe abfiltrierte nicht gewaschene Niederschlag²⁾ enthielt nach dem Trocknen nicht mehr Aktivität als von der anhaftenden Lösung stammte. Es wird also im Falle des Silberchlorids bei der Fällung unter gleichen Bedingungen beträchtlich mehr mitgenommen als bei der Adsorption an dem fertigen Niederschlage. Daß dieser Unterschied jedoch nicht von der Bildung einer festen Lösung herrührt, zeigte sich, als die bei den Fällungsversuchen erhaltenen AgCl -Niederschläge mit verdünnter Säure gewaschen wurden. Die bei den drei in Tabelle 1 erwähnten Versuchen erhaltenen Niederschläge wurden auf etwas verschiedene Weise behandelt, es sei hier nur näher beschrieben, wie mit dem Niederschlage, der 34.8% ThB ausgefällt hat, verfahren wurde.

Der Niederschlag wurde nach der Fällung in einem Glasrohre, dessen zugeschmolzenes Ende stark verjüngt war, abzentrifugiert. Nach Abpipettieren

¹⁾ Es wurde durch Absaugen an der Wasserstrahl-Pumpe, nicht durch Erhitzen getrocknet.

²⁾ Wie Kontrollversuche zeigten, bleiben bei diesem Verfahren ca. 0.05—0.1 g Lösung an dem Silberchlorid haften.

von 3 ccm der Lösung zur radioaktiven Analyse wurde die Flüssigkeit so vollständig als möglich abgegossen. Der Niederschlag nimmt mit der anhaftenden Flüssigkeit in dem verjüngten Teil des Rohres ein Volumen von ca. 0.4 ccm ein, von dem dem Niederschlage nur 0.03 ccm zukommen. Die Aktivität der anhaftenden Lösung konnte somit annähernd berechnet werden. Es wurden nun 10 ccm 0.1*n*-NO₃H zugesetzt, nach Aufwirbelung des Niederschlages 30 Minuten auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann kurze Zeit erwärmt, zentrifugiert, ein bekannter Teil der Lösung zur radioaktiven Analyse abpipettiert, die übrige Lösung abgegossen und dasselbe noch zweimal wiederholt. Dann wurde der Niederschlag mit 10 ccm Wasser kurze Zeit gewaschen und nach dem Trocknen gemessen. Er hielt noch 5% der gesamten ausgefällten ThB-Menge zurück. Er wurde dann noch einer vierten Behandlung mit NO₃H unterzogen, die sich dadurch von den vorherigen unterschied, daß die Mischung 30 Minuten im siedenden Wasser erhitzt und nur von Zeit zu Zeit mit der Hand geschüttelt wurde. Nach Zentrifugieren, Abpipettieren und Abgießen der Lösung wurde der Niederschlag mit 10 ccm Wasser gewaschen, dann getrocknet und gemessen.

Die Berechnung der Resultate zeigte, daß von dem gesamten mit Silberchlorid ausgefällten ThB vom Niederschlage entfernt wurde, beim 1. Waschen —91.5%, beim 2. —3.6%, beim 3. —0.27%, beim 4. —2.2%, und es blieben noch beim Niederschlage 2.4% zurück.

Dieser Versuch beweist, daß jedenfalls der größte Teil des ThB vom Silberchlorid bei der Fällung oberflächlich adsorbiert und nicht in fester Lösung gehalten wird. Denn wäre letzteres der Fall, so könnte in so kurzer Zeit das ThB nicht aus dem schwer löslichen AgCl ausgewaschen werden.

Die weitere Untersuchung des quantitativen Unterschiedes, der zwischen der Adsorption am fertigen Niederschlage und an dem in Entstehung befindlichen besteht, wird wohl wertvolle Auskünfte über den Mechanismus der Niederschlagsbildung liefern können.

8. Theoretisches.

Die oben aufgeworfene Frage nach der Rolle der Adsorptionserscheinungen bzw. der Bildung fester Lösungen bei Fällung der Radioelemente ist besonders interessant, wenn man sie vom Standpunkte der Vorstellungen betrachtet, die W. H. und W. L. Bragg¹⁾ auf Grund ihrer Untersuchungen der Reflexion der Röntgenstrahlen an Krystallen über die Struktur der letzteren entwickelt haben. Danach werden die Bestandteile eines krystallisierten Salzes durch Kräfte der chemischen Affinität zusammengehalten und zwar derart, daß ein Kation des Salzes nicht nur mit einem Anion (wie im Molekül eines

¹⁾ Vergl. den zusammenfassenden Bericht im Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 11, 346 [1914].

(Gases), sondern mit allen benachbarten Anionen im Krystall verbunden ist und ein Anion mit allen benachbarten Kationen. Mit andern Worten findet im Krystall eine Teilung der Valenzen statt.

F. Haber¹⁾ hebt nun hervor, daß wenn die erwähnte Struktur der Krystalle bis in die Oberflächenschichten sich erstreckt, ein Teil der Valenzen aus der Oberfläche frei in den angrenzenden Raum hinausragen wird, und daß die Absättigung dieser Valenzkräfte für die Adsorptionserscheinungen eine große Rolle spielen muß. Er machte auch schon flüchtig auf den Zusammenhang dieser Vorstellungen mit der Füllungsregel der Radioelemente aufmerksam.

Die Habersche Vorstellung ist besonders geeignet, um die Wachstumserscheinungen der Krystalle verständlich zu machen. Befindet sich ein Krystallisationskern inmitten einer übersättigten Lösung, so werden die aus seiner Oberfläche hinausragenden negativen Valenzen die Kationen anziehen, die positiven Valenzen die Anionen und da nach Anlagerung der neuen Gruppe wieder freie Kräfte auf der Oberfläche erscheinen, wird das Wachsen des Krystalls vor sich gehen, bis ein Zustand erreicht ist, wo in der Zeiteinheit ebensoviel angelagert wird, als durch die Wirkung des Lösungsmittels vom Krystall entfernt wird. Paneth²⁾ macht die plausible Annahme, daß in dem sich einstellenden dynamischen Gleichgewichtszustand an dem kinetischen Austausch zwischen Lösungsmittel und Krystall nicht nur, wie man bis jetzt gewöhnlich annahm, die neutralen Moleküle, sondern auch getrennt das Kation und Anion teilnehmen. Geht an irgend einer Stelle der Oberfläche das Kation allein in Lösung, so entsteht eine Lücke, die besonders starke Anziehungskräfte auf die Kationen der Lösung ausüben wird. Befinden sich nun in der Lösung außer den Bestandteilen des Krystalls fremde Stoffe, z. B. ein Salz eines Radioelementes, so werden die aus der Oberfläche hinausragenden negativen Teilvalenzen oder die beim kinetischen Austausch entstehenden Lücken auf die Kationen des Radioelementes Anziehungskräfte ausüben, die um so leichter zu dessen Bindung an der Oberfläche führen werden, je schwächer die rücklösende Kraft des Lösungsmittels ist, mit andern Worten, je schwerer löslich die Verbindung des Radioelementes mit der negativen Gruppe des adsorbierenden Krystalles ist. Auf diese Weise läßt sich, wie Paneth hervorhebt, die Adsorptionsregel der Radioelemente qualitativ erklären. Eine nähere Diskussion dieser Verhältnisse, besonders auch des Einflusses der Löslichkeit des Adsorbens wurde von Paneth teils gegeben, teils in

¹⁾ l. c. und Z. El. Ch. 20, 521 [1914].

²⁾ Physik. Z. 15, 924 [1914].

Aussicht gestellt, so daß diesbezüglich auf seine Arbeiten hingewiesen sei.

Kehren wir zu den Wachstumserscheinungen der Krystalle zurück, so sei noch darauf hingewiesen, daß die Habersche Vorstellung auch für die Keimwirkung isomorpher Stoffe und die Entstehung fester Lösung eine befriedigende Erklärung gibt. Dieselben Kräfte, welche zur Bindung loser Atome oder Moleküle eines jeden Stoffes führen, sobald dessen Verbindung mit den Bestandteilen des Krystalles der Wirkung des Lösungsmittels standhält, werden zur Bildung zusammenhängender Schichten des fremden Stoffes führen, wenn er in kristallographischer Hinsicht dem Keim nahe steht. Zur Bildung fester Lösung ist es notwendig, daß der angelagerte Fremdstoff das Wachsen des Krystals nicht stört, d. h. seinem Raunggitter sich anzupassen vermag. Verhindert ein auf der Oberfläche festgehaltenes Teilchen das weitere Wachsen des Niederschlages an der betreffenden Stelle, so bleibt es an der Oberfläche, d. h. adsorbiert, wird es von neuen Molekülen des Niederschlages umhüllt, so entsteht eine feste Lösung. Die weitere Untersuchung, in welchen Fällen man es bei der Fällung der Radioelemente mit Adsorptionerscheinungen, in welchen mit festen Lösungen zu tun hat, wird also umgekehrt die Frage beantworten, inwieweit die winzigen Mengen, in denen die Radioelemente auftreten, imstande sind, den Krystallisationsprozeß der sie adsorbierenden Niederschläge in der angedeuteten Weise zu beeinflussen. In dem untersuchten Falle des ThBCl_2 und AgCl hat das ThB jedenfalls eine größere Neigung an der Oberfläche zu bleiben, als sich dem Raunggitter des AgCl -Niederschlages anzupassen.

Vom Standpunkte der obigen Vorstellungen kommt es für die Fällbarkeit des Radioelementes, wenn sie auf Bildung fester Lösung bzw. auf Adsorption beruht, auf die Fähigkeit des Niederschlages, das Radioelement auf seiner noch weiter als Keim wirkenden bzw. schon fertigen Oberfläche zu binden. Der Parallelismus zwischen Adsorptions- und Fällungsfähigkeit ist deshalb in beiden Fällen völlig verständlich.

Auf einen Punkt sei noch hingewiesen. Die Bildung der schwer löslichen Niederschläge geht in vielen Fällen durch den kolloidalen Zustand und die größeren Teilchen des endgültigen Niederschlages entstehen durch Zusammenballen der ausgeschiedenen kolloidalen Teilchen und nicht durch Wachsen auf Kosten des gelösten Stoffes. Wenn also die oben wiedergegebenen Vorstellungen über die Kräfte auf der Oberfläche krystallisierter Körper zu Recht bestehen, so würden die bei der Fällung und Adsorption der Radioelemente geltenden Gesetzmäßigkeiten darauf hindeuten, daß diese Kräfte auch

bei kolloidalen Teilchen vorhanden sind¹⁾. Dies würde als eine indirekte Stütze für die besonders von P. P. von Weimarn²⁾ vertretene Auffassung dienen können, daß schon den feinsten kolloiden Teilchen Krystalleigenschaften zukommen.

Das Studium der Wachstumserscheinungen der Krystalle aus übersättigten Lösungen in Gegenwart von Radioelementen einerseits und der Adsorptionserscheinungen an kolloidalen Teilchen andererseits wird wohl zur Klärung der in diesem Kapitel erörterten Fragen beitragen.

9. Zusammenfassung.

1. Die in einer früheren Arbeit formulierte Regel (vgl. Einleitung) betreffend das Verhalten der Radioelemente bei Fällungen gewöhnlicher Niederschläge wird einem näheren Studium unterzogen. Es wird gezeigt, daß zwischen dem Grad der Ausfällung des Thorium B (Glied der Bleibleijade) mit verschiedenen schwerlöslichen Niederschlägen und der Löslichkeit der Bleisalze mit dem fällenden Anion ein ausgesprochener Parallelismus besteht. Bis zu einer Löslichkeit von ca. 0.05 Millimol/Lit. (Sulfid, Carbonat, Sulfat) ist die Ausfällung nahezu vollständig, das zu 1.5 Mol./Lit. lösliche Nitrat wird nicht merklich ausgefällt und in dem dazwischen liegenden Gebiet (Jodid, Chlorid) findet eine partielle Ausfällung statt. Während bei den sehr schwer und den sehr leicht löslichen ThB-Salzen die Resultate leicht reproduzierbar sind, hängen sie in dem mittleren Gebiet sehr von den Fällungsbedingungen ab.

2. Bei unvollständiger Fällung des Bariums als Sulfat aus einer ThB-Lösung wird letzteres partiell gefällt.

3. Der Grad der Ausfällung hängt bei gleichem fällendem Anion von der Natur des Niederschlages ab, und zwar scheint in Übereinstimmung mit den Resultaten von Wojtaszewski die Löslichkeit des Niederschlages maßgebend zu sein. Während die schwer löslichen MnCO_3 und BaCO_3 das ThB fast quantitativ ausfällen, wird es von dem leicht löslichen Ammoncarbonat nur zu wenigen Prozenten ausgefällt.

4. Es werden einige Versuche beschrieben, die den Parallelismus zwischen der Fällungs- und der Adsorptionsfähigkeit der Niederschläge für die Radioelemente bestätigen.

¹⁾ Wegen Andeutungen über die Gültigkeit der Adsorptionsregel für kolloide Teilchen vergl. F. Paneth, Kolloidztschr. 13, 297 [1913]. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 11, 464 [1915].

²⁾ Zur Lehre von den Zuständen der Materie. Steinkopff, Dresden 1914.

5. Es wird gezeigt, daß in den Fällen, wo der Niederschlag und Lösung nicht alle negativen Bestandteile teilen, für die Fällbarkeit des Radioelementes, ähnlich wie für die Adsorbierbarkeit, weniger die Anionen der Lösung als die negativen Bestandteile des Niederschlages maßgebend sind.

6. Den neuen Erfahrungen entspricht am besten folgende etwas modifizierte Formulierung der Fällungsregel: ein Radioelement wird in um so höherem Grade von einem schwer löslichen Niederschlage mitgefällt, je weniger löslich seine Verbindung mit dem negativen Bestandteil des Niederschlages ist.

7. Es wird gezeigt, daß bei der Fällung der Radioelemente mit Isotopen die Bildung fester Lösungen als der maßgebende Faktor angesehen werden muß, während in einem Falle, wie die Fällung des ThBCl_2 mit AgCl , wo keine nahe chemische Analogie besteht, die Fällung hauptsächlich auf oberflächlicher Adsorption des Radioelementes beruht.

8. Das Wachsen der Krystalle und die Bildung fester Lösungen werden im Zusammenhange mit der Fällung und Adsorption der Radioelemente vom Standpunkte der neuen Vorstellungen über die auf der Oberfläche der Krystalle wirkenden Kräfte besprochen.

Karlsruhe i. B., Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

87. W. Schlenk und Max Brauns: Über einige Bis-triarylmethyle. [Über Triarylmethyle. XV.]

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. April 1915.)

I. Einige Bis-triarylmethyle der Biphenyl-Reihe.

Vor drei Jahren hat J. Schmidlin¹⁾ irrtümlicherweise behauptet, daß das von Schlenk und Weickel dargestellte Tribiphenyl-methyl, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3 : \text{C} \dots$, ein Gemisch sei von zwei verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffen, einem violetten und einem blauen. Eine Widerlegung dieser Meinung ist bereits erfolgt²⁾. Es wurde nämlich durch den einen von uns gezeigt, daß Schmidlins Präparat — im Gegensatz zu der Substanz von Schlenk und Weickel — auf Grund der Anwendung unreinen Ausgangsmaterials allerdings ein Gemisch von zwei verschiedenen Substanzen gewesen ist, und daß der von

¹⁾ B. 45, 3171 [1912].

²⁾ B. 46, 1475 [1913].

Schmidlin beobachtete blaue Körper, Schmidlin » β -Tribiphenyl-methyl«, nicht etwa isomer ist mit dem richtigen Tribiphenylmethyl, sondern p,p' -Biphenylen-bis-[dibiphenyl-methyl]:



darstellt. Über die Reindarstellung dieses blauen Kohlenwasserstoffs konnten zur Zeit der diesbezüglichen Veröffentlichung noch keine bestimmten Angaben gemacht werden. Diese Lücke können wir im Folgenden ausfüllen.

Zur Gewinnung der Verbindung stellten wir zunächst das entsprechende Bis-carbinol, das p,p' -Biphenylen-bis-[dibiphenyl-carbinol] (Formel II), nach der Grignardschen Synthese aus p,p' -Biphenyl-dicarbonsäureester und p -Jod-biphenyl dar, führten dieses in das zugehörige Bis-chlormethan (Formel III) über



und gewannen daraus durch Halogenentziehung den blauen, ungesättigten Kohlenwasserstoff (Formel I).

Letztgenannte Verbindung zeichnet sich in reinem Zustand durch ungewöhnliche Schönheit aus. Sie krystallisiert in schönen Nadeln von lebhaftem grünem Oberflächenglanz und zeigt in Lösung eine ungeheuer intensive, herrlich dunkelblaue Farbe.

Beim Schütteln mit Luft wird die Lösung durch Oxydation augenblicklich entfärbt, ein Umstand, welcher zeigt, daß die Verbindung — wenigstens in Lösung — wirklich als Bis-triarylmethyl aufzufassen ist und nicht, wie auch denkbar wäre, die folgende chinoide Konstitution besitzt:



Eine unserem blauen Kohlenwasserstoff nahe verwandte ungesättigte Verbindung hat schon vor einiger Zeit Tschitschibabin¹⁾ beschrieben, nämlich das p,p' -Biphenylen-bis-[diphenyl-methyl],

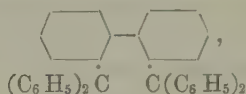


Wir haben zum Vergleich mit unserem blauen Kohlenwasserstoff uns auch diese Substanz dargestellt und können die von Tschitschi-

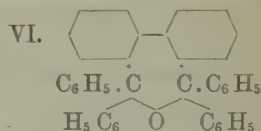
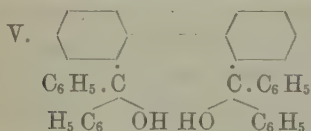
¹⁾ B. 40, 1818 [1907].

babin betonte, den Triarylmethylen vollkommen entsprechende große Sauerstoff-Empfindlichkeit ihrer tiefvioletten Lösung durchaus bestätigen und dem genannten Forscher nur Recht geben, wenn er in ihr ein Bis-triarylmethyl und nicht eine chinoider Verbindung sieht. Eine von uns ausgearbeitete vereinfachte Darstellungsmethode (s. unten) macht die interessante Substanz übrigens verhältnismäßig leicht zugänglich.

Im Anschluß an diese Arbeit haben wir noch Versuche ausgeführt über die Darstellung zweier Bis-triarylmethyle der Biphenylreihe, welche zur Verbindung IV stellungsisomer sind. Vor allem interessierte uns das *o,o'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-methyl]:

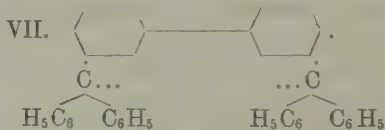


von welchem sich nicht voraussagen läßt, ob es zwei dreiwertige Kohlenstoffatome enthalten oder den Ringschluß zu einem Tetraphenyldihydro-phenanthren eingehen wird, oder ob es endlich in einer *ortho*-chinoiden Valenzanordnung seinen Affinitätsausgleich suchen wird. Leider ist die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes nicht geglückt, weil das *o,o'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-carbinol] (V.),

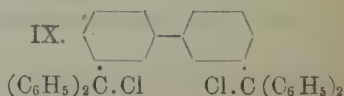
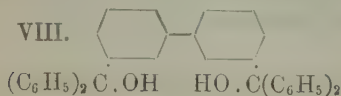


bei den Versuchen zu seiner Verwandlung in das entsprechende Bis-chlormethan an Stelle des letzteren stets nur ein sehr beständiges Anhydrid (Formel VI) lieferte.

Mit besserem Erfolg versuchten wir die Darstellung der isomeren *meta*-Verbindung, des *m,m'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-methyls],



Nachdem die Darstellung des entsprechenden Bis-carbinols (VIII.) gelungen war, kamen wir nämlich über das Bis-chlormethan (IX.) glatt zu diesem Kohlenwasserstoff:



befremdet zweifellos wegen des vorhandenen Kohlenstoff-Zwölfringes. Indessen scheint uns die Tatsache, daß das Molekül der Verbindung aus zwei vollkommen gleichen Hälften zusammengesetzt ist (wie die punktierte Linie andeutet), die Erklärung für die Existenzmöglichkeit des Zwölfringes zu geben. Kohlenstoffatom a und b befinden sich eben, eine gewisse Starrheit der Struktur natürlich vorausgesetzt, im Radikal I genau in demselben Abstand von einander, wie Kohlenstoffatom a_1 und b_1 im Radikal II.

Experimentelles.

p,p'-Biphenylen-bis-[dibiphenyl-carbinol] (Formel II).

30 g *p*-Jod-biphenyl in 100 ccm absolutem Äther werden mit 10 g nach v. Baeyer stark aktiviertem Magnesiumpulver 2½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann gießt man die entstandene Grignard-sche Lösung in einen bereit gehaltenen Kolben vom überschüssigen Magnesium ab, fügt 100 ccm trocknes Benzol hinzu und trägt unter erneutem Erhitzen am Rückflußkühler in kleinen Portionen 5 g *p,p'*-Biphenyldicarbonsäure-dimethylester (fein gepulvert) ein. Die Lösung färbt sich grün. Nach 4-stündigem Sieden läßt man erkalten und zersetzt dann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Dabei scheidet sich ein Teil des gebildeten Bis-carbinols gleich ab. Die Substanz wird abfiltriert und aus Xylol umkrystallisiert; sie ist dann rein. Den in der benzolisch-ätherischen Lösung noch vorhandenen Anteil erhält man, indem man die Lösung stark einengt und schließlich Gasolin zusetzt. Die ausgeschiedene Substanz wird einige Mal aus Xylol umkrystallisiert.

0.1277 g Sbst.: 0.4258 g CO_2 , 0.0682 g H_2O .

$\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{O}_2$. Ber. C 90.51, H 5.63.

Gef. » 90.94, » 5.97.

Die Substanz krystallisiert aus Xylol in farblosen, sehr kleinen Nadelchen. Sie schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum (bei 120°) nach kurzem Sintern etwas oberhalb 260°. Konzentrierte Schwefelsäure wird von ihr außerordentlich intensiv violett (blautichiger als durch Tribiphenyl-carbinol) gefärbt. Die violette Lösung zeigt im Spektroskop ein intensives Absorptionsband bei $\lambda =$ ungefähr 610—480, das gegen den roten Teil des Spektrums scharf, weniger scharf gegen Blau abgegrenzt ist.

p,p'-Biphenylen-bis-[dibiphenyl-chlormethan] (Formel III).

Man leitet in eine siedende Lösung von reinem Carbinol in Xylol, dem man einige ccm Acetylchlorid zugesetzt hat, ½ Stunde lang

trocknen Chlorwasserstoff und destilliert dann das Xylol zum größten Teil ab. Das Bis-chlormethan scheidet sich beim Erkalten in kleinen farblosen (oder ganz schwach violetten) Nadeln ab; durch Zusatz von Gasolin wird die Ausscheidung vervollständigt. Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallxylol (ber. 11.6 %; gef. 10.4 %), das durch Erhitzen im Vakuum auf 130° entfernt werden kann. Sie schmilzt (krystall-xylolhaltig) bei etwa 271° nach vorausgehendem Sintern.

0.2091 g Subst. entsprachen 4.55 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃-Lösung.

C₆₂H₄₄Cl₂. Ber. Cl 8.25. Gef. Cl 7.72.

In geschmolzenem Phenol löst sich die Verbindung mit äußerst intensiver dunkelvioletter Farbe.

p,p'-Biphenylen-bis-[dibiphenyl-methyl] (Formel I).

2 g *p,p'*-Biphenylen-bis-[dibiphenyl-chlor-methan] in 75 ccm Benzol werden mit 10 g trockner Kupferbronze $\frac{1}{2}$ Stunde unter Kohlensäure gekocht, wobei sich die Lösung intensiv blau färbt. Aus der prächtigen, unter Luftabschluß abfiltrierten Lösung scheidet sich der Kohlenwasserstoff beim Erkalten und Kühlen mit Eis in schönen dunklen Nadeln mit starkem grünen Metallglanz ab. Die blaue Lösung zeigt ein Absorptionsband bei $\lambda =$ etwa 660—570.

0.0703 g Subst.: 0.2420 g CO₂, 0.0391 g H₂O.

C₆₂H₄₄. Ber. C 94.42, H 5.58.

Gef. » 93.71, » 6.17.

Auf eine Molekulargewichts-Bestimmung mußte leider verzichtet werden, weil die Verbindung, wenn sie einmal getrocknet ist, von den in Betracht kommenden Lösungsmitteln zu schwer gelöst wird. Doch dürfte die Verbindung sicherlich monomolekular sein, da ihre prächtig blauen Lösungen beim Schütteln mit Luft augenblicklich entfärbt werden, ohne daß die Farbe zurückkehrt; ein Gleichgewicht zwischen zwei Lösungsformen besteht demnach hier nicht.

Das bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs (in benzolischer Lösung) durch Luftsauerstoff gebildete Peroxyd ließ sich nicht in analysenreinem Zustande gewinnen. Es schied sich bei Zusatz von Gasolin zur benzolischen Lösung in Form eines feinen, weißen Pulvers aus, welches bei den Versuchen zur Reinigung aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden konnte. Eine Analyse ergab 87.46 % C und 5.8 % H, während sich für ein normales Superoxyd (C₆₂H₄₄O₂)_n 90.73 % C und 5.37 % H berechnen würden.

p,p'-Biphenylen-bis-[diphenyl-carbinol],
 $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.C_6H_4.C(OH)(C_6H_5)_2$
 und
p,p'-Biphenylen-bis-[diphenyl-chlor-methan],
 $(C_6H_5)_2CCl.C_6H_4.C_6H_4.CCl(C_6H_5)_2$.

Beide Verbindungen sind bereits von Tschitschibabin¹⁾ dargestellt und beschrieben worden. Tschitschibabin erhielt das Bis-carbinol aus dem *p,p'*-Biphenylen-dicarbonsäure-dimethylester, $CH_3O_2C.C_6H_4.C_6H_4.CO_2CH_3$, durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid. Da der genannte Dicarbonsäureester umständlich und kostspielig darzustellen ist, verwendeten wir an seiner Stelle das bequem zugängliche *p,p'*-Dibenzoyl-biphenyl, $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_4.CO.C_6H_5$ (dessen Darstellung s. unten).

12 g Brombenzol werden in 100 ccm Äther in die Grignardsche Magnesiumverbindung übergeführt. Die erhaltene Lösung läßt man zu einer Suspension von 9 g Dibenzoyl-biphenyl in 100 ccm Benzol zulaufen. Es tritt unter Aufkochen Reaktion ein, das Diketon geht rasch in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich violett. Man erhitzt auf dem Wasserbad 3 Stunden zum Sieden, läßt erkalten, fügt noch 100 ccm Benzol hinzu und zersetzt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Die benzolisch-ätherische Lösung wird abgehoben, mit Natriumsulfat kurz getrocknet und auf dem Wasserbad ziemlich weit eingengt. Der Rückstand scheidet das Bis-carbinol beim Stehen im Eisschrank in Krystallen aus. Man krystallisiert aus wenig Benzol um. Ausbeute 10 g.

Die Eigenschaften der Verbindung sind bereits von Tschitschibabin (l. c.) beschrieben. Die aus Benzol umkrystallisierte Substanz enthält 1 Mol. Krystallbenzol (ber. 13.09 %; gef. 13.13 %); durch Trocknen im Vakuum bei 100° läßt sie sich davon befreien. Die gelbrote Lösung des Carbinols in Eisessig-Schwefelsäure zeigt ein starkes Absorptionsband bei $\lambda =$ etwa 550—480.

0.1384 g Sbst.: 0.4462 g CO_2 , 0.0752 g H_2O .

$C_{38}H_{30}O_2$. Ber. C 88.03, H 5.79.

Gef. » 87.93, » 6.08.

Die Überführung des Bis-carbinols in das entsprechende Bis-chlormethan geschah in folgender Weise: 8 g Bis-carbinol wurden in 120 ccm trockenem Äther gelöst. Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und dann mit 20 ccm Acetylchlorid versetzt. Die Lösung wurde etwas eingengt, worauf sich beim Stehen im Eisschrank das Bis-chlormethan als weiße Krystallmasse ausschied. Die Eigenschaften entsprechen der Beschreibung, welche Tschitschibabin (l. c.) gegeben hat.

¹⁾ B. 40, 1812 [1907].

p,p'-Dibenzoyl-biphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Biphenyl in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid erhielt N. Wolf¹⁾ ein Gemisch von Mono- und Di-benzoyl-biphenyl. Irgend welche Angaben über die Bedingungen, unter welchen Wolf die Reaktion ausführte, fehlen.

Eine Vorschrift, nach welcher die Einwirkung so geleitet wird, daß ausschließlich Monobenzoyl-biphenyl (Phenyl-biphenylketon) entsteht, wurde von dem einen von uns bereits gegeben²⁾. Wir haben nun auch die Bedingungen ermittelt, unter welchen die Darstellung des Dibenzoyl-biphenyls leicht ausgeführt werden kann.

Man erwärmt in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben 50 g Benzoylchlorid mit 50 g wasserfreiem Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad und trägt in kleinen Portionen 20 g Biphenyl ein. Unter häufigem Umschütteln setzt man das Erwärmen fort, bis die ganze Masse fest geworden ist. Dann läßt man erkalten und zersetzt mit Eis. Zur vollständigeren Entfernung des Aluminiumchlorids wird das rötlichgelbe Produkt noch tüchtig mit Wasser in einer Reibschale verrieben. Schließlich wird das Wasser abgepreßt und die Substanz (zur Entfernung von Benzoylchlorid usw.) mit wenig Alkohol ausgekocht. Den Rückstand krystallisiert man aus siedendem Nitrobenzol um. Ausbeute etwa 28 g.

Das Dibenzoyl-biphenyl wird so in silberweißen, schillernden Blättchen vom Schmp. 216° gewonnen. Es ist unlöslich in Alkohol, Äther und kaltem Benzol, ziemlich reichlich löslich in heißem Nitrobenzol und in heißem Pyridin.

p,p'-Biphenylen-bis-[diphenyl-methyl] (Formel IV).

Die Darstellung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes kann nach einer Vorschrift von Tschitschibabin³⁾ geschehen. Besonders schön erhält man ihn bei folgender Arbeitsweise:

2 g Biphenylen-bis-[diphenyl-chlor-methan] werden in 25 ccm Benzol mit getrockneter Kupferbronze einen Tag lang auf der Maschine geschüttelt. Als Gefäß benutzt man zweckmäßig einen Kolben, wie er für die Darstellung der Metallketylen⁴⁾ beschrieben wurde; nach der Verdrängung der Luft und der Beschickung wird derselbe zugeschmolzen. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rotviolett. Sie wird in der für die Darstellung von Metallketylen⁵⁾ beschriebenen Weise in ein zweites analoges Gefäß filtriert und dann mit Gasolin bis zum

¹⁾ B. 14, 2031 [1881].

²⁾ Vanino, Handbuch der präparat. Chemie II, 515 [1914].

³⁾ B. 40, 1818 [1907].

⁴⁾ B. 46, 2843 [1913].

⁵⁾ B. 46, 2844 [1913].

Auftreten eines Niederschlages versetzt. Darauf schmilzt man auch die zweite Röhre zu und stellt sie einige Tage in den Eisschrank. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich dann in schönen Krystallblättchen von starkem, grünem Metallglanz ab; er kann dann ganz in der für die Gewinnung der Metallketyle beschriebenen Weise isoliert werden. Man erhält dann die Verbindung als dunkles Pulver von grünem Metallglanz.

0.1250 g Sbst.: 0.4319 g CO_2 , 0.0688 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}$. Ber. C 94.21, H 5.79.

Gef. » 94.21, » 6.16.

(Die für die Analyse bestimmte Substanz wurde zur vollkommenen Reinigung vor dem Filtrieren und Trocknen noch mit etwas kaltem Benzol kurz digeriert.)

Die von Tschitschibabin gegebene Beschreibung können wir bestätigen. Die intensiv rotviolette Lösung zeigt ein Absorptionsband bei $\lambda =$ etwa 600—540.

Der Versuch der Molekulargewichtsbestimmung scheiterte daran, daß die Substanz, sobald sie einmal getrocknet ist, schwer löslich ist.

m,m'-Biphenylen-bis-[diphenyl-carbinol] (Formel VIII).

18 g Brombenzol wurden in 100 ccm Äther in die Grignardsche Magnesiumverbindung übergeführt. Dazu wurde eine Lösung von 5 g *m,m'*-Biphenylen-dicarbonsäure-dimethylester (dargestellt nach Ullmann¹⁾) in 100 ccm Benzol gefügt, worauf die Flüssigkeit 48 Stunden lang auf dem Wasserbad im Sieden erhalten wurde. Dann wurde mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die ätherisch-benzolische Lösung getrocknet und eingedampft. Der zähflüssige Rückstand wurde zunächst mit Ligroin verrieben, wobei er ziemlich fest wurde. Dann wurde die Substanz in siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten schied sich aus der konzentrierten Lösung das Carbinol farblos und krystallinisch ab. Ausbeute 8 g.

Zur Reinigung läßt sich die Verbindung aus wenig siedendem Xylol umkrystallisieren.

Analyse der bei 100° im Vakuum getrockneten Substanz:

0.1062 g Sbst.: 0.3440 g CO_2 , 0.0607 g H_2O .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Ber. C 88.03, H 5.79.

Gef. » 88.34, » 6.32.

Die Substanz krystallisiert in kleinen, flachen Prismen und Täfelchen vom Schmp. 183—184°. Sie färbt konzentrierte Schwefelsäure orangerot.

¹⁾ A. 332, 73 [1904].

m,m'-Biphenylen-bis-[diphenyl-chlor-methan] (Formel IX).

5 g des entsprechenden Bis-carbinols werden mit 50 g Acetylchlorid und 50 ccm Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht, worauf man die klare Lösung vollständig abdampft. Die als Rückstand hinterbleibende Krystallmasse wird mit Ligroin gewaschen.

0.1426 g Subst. verbrauchen 5.0 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung.

C₃₈H₂₈Cl₂. Ber. Cl 12.79. Gef. Cl 12.45.

Kleine, lanzettförmige Kryställchen vom Schmp. 175—176°. Ziemlich leicht löslich in Benzol. Färbt Phenol intensiv dunkelbraun.

m,m'-Biphenylen-bis-[diphenyl-methyl] (Formel VII).

Erhitzt man eine benzolische Lösung von *m,m'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-chlor-methan] unter Luftausschluß mit Kupferbronze, so entsteht eine orangerote Flüssigkeit, welche sehr sauerstoff-empfindlich ist, beim Schütteln mit Luft indessen nicht ganz entfärbt wird, sondern hellgelb bleibt. Da offenbar der empfindliche Kohlenwasserstoff das Kochen mit Benzol nicht verträgt, wurde seine Darstellung in folgender Weise ausgeführt:

1.5 g Bis-chlormethan wurden mit 12 ccm Benzol und 8 g Quecksilber unter Kohlendioxyd eingeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde dann 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Flüssigkeit nahm dabei eine orangerote Färbung an. Die Lösung wurde alsdann unter Kohlendioxyd durch gehärtetes Filtrierpapier filtriert und bis zur bleibenden Trübung mit Gasolin versetzt, worauf sie wieder eingeschmolzen wurde. (Bezüglich der Apparatur siehe das unter »*p,p'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-methyl]« Gesagte.) Beim Stehen im Eisschrank schied sich der Kohlenstoff im Lauf einiger Tage in Form vollkommen farbloser, kurzer, spitzer Nadeln an der Wandung des Gefäßes ab.

0.1203 g Subst.: 0.4138 g CO₂, 0.0663 g H₂O.

[C₃₈H₂₈]_n. Ber. C 94.21, H 5.79.

Gef. » 93.81, » 6.12.

Die in festem Zustand vollkommen farblose Substanz löst sich leicht in Benzol. Die Lösung nimmt die orangerote Farbe der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit wieder an; sie zeigt im Spektroskop zwei Absorptionsbanden, nämlich ein intensives bei λ 512—520 und ein schwaches bei λ 481—493. Beim Schütteln mit Luft wird die Lösung sofort entfärbt; nach einigen Sekunden tritt dann wieder die ursprüngliche Farbe auf. Dies Phänomen der Entfärbung und Wiederfärbung läßt sich bei vorsichtigem Schütteln mit Luft 8—10-mal nach einander beobachten, bis schließlich die Entfärbung endgültig ist. Diese bei Triarylmethylen durchaus nicht ungewöhnliche Erscheinung,

läßt darauf schließen, daß in der Lösung ein beträchtlicher Teil der Substanz assoziiert sein muß. Damit in Übereinstimmung befindet sich das Resultat einer ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung, welches erkennen läßt, daß in einer etwa 3-prozentigen benzolischen Lösung des Kohlenwasserstoffs bei der Gefrierpunktstemperatur des letzteren weitaus der Hauptteil der Substanz als dimere Verbindung vorhanden ist.

0.4800 g Stbst. gaben in 14.82 g Benzol eine Depression von 0.184° . Dies entspricht einem Mol.-Gew. von 880, während sich für $C_{38}H_{28}$ der Wert 484, für $[C_{38}H_{28}]_2$ der Wert 968 berechnen würde.

Ein reines, krystallisiertes Superoxyd des Bis-triarylmethyls zu isolieren gelang nicht.

Anhydro-*o, o'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-carbinol] (Formel VI).

Das innere Anhydrid des *o, o'*-Bis-carbinols erhielten wir, als wir aus dem Reaktionsprodukt von Diphensäure-dimethylester mit Phenylmagnesiumbromid, dem unreinen, schlecht krystallisierenden Bis-carbinol, durch Behandeln mit Chlorwasserstoff und Acetylchlorid das *o, o'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-chlor-methan] darstellen wollten.

Die Substanz bildet kleine farblose Kryställchen vom Schmp. $291-293^{\circ}$. Sie ist leicht löslich in Benzol, schwerer in hochsiedendem Benzin, sehr schwer in Aceton und Eisessig.

Zur Analyse wurde der Körper aus einem Gemisch von Eisessig (4 Tle.) und Benzol (1 Tl.) umkrystallisiert. Er enthielt dann 1 Mol. Krystall-Eisessig, der beim Trocknen im Vakuum bei 110° entwich. (Gef. 12.95 %; ber. 12.44 %).

0.1232 g Stbst.: 0.4104 g CO_2 , 0.0676 g H_2O .

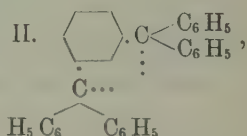
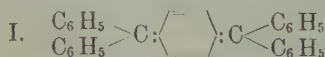
$C_{38}H_{28}O$. Ber. C 91.10, H 5.64.

Gef. » 90.85, » 6.09.

Die Verbindung erwies sich beim Versuch der Substitution des Sauerstoffs durch Chlor sehr beständig. So wurde sie z. B. nach dem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid-Lösung unverändert zurückerhalten.

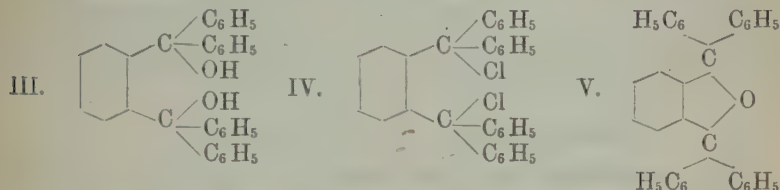
II. Versuche zur Darstellung von Tetraphenyl-*o*-xylylen.

Der Unterschied in der Affinitätsverteilung bei Thieles Tetraphenyl-*p*-xylylen (I.) und dem von uns kürzlich beschriebenen Tetraphenyl-*m*-xylylen (II.):



zwei stellungsisomeren Kohlenwasserstoffen, ließ uns eine Untersuchung über die entsprechende *ortho*-Verbindung, das Tetraphenyl-*o*-xylylen, interessant erscheinen. Leider ist es uns bis jetzt nicht gelungen, diesen Kohlenwasserstoff zu erhalten, da sich seiner Darstellung eine experimentelle Schwierigkeit entgegenstellte.

Der normale Weg zur Gewinnung von Tetraphenyl-*o*-xylylen wäre der, daß man zunächst das entsprechende Bis-carbinol, das Tetraphenyl-*o*-xylylenglykol (III.) darstellt, dieses in das Tetraphenyl-*o*-xylylendichlorid (IV.)



überführt und letzterem durch Metall das Halogen entzieht. Leider erwies sich die Durchführung dieses Weges nicht möglich. Es gelang zwar, das Tetraphenyl-*o*-xylylenglykol (III.) zu erhalten; aber alle Versuche, diese Verbindung in das entsprechende Dichlorid zu verwandeln, scheiterten daran, daß sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff, Acetylchlorid, Sulfurylchlorid und von Phosphorpentachlorid unter den verschiedensten Bedingungen an Stelle des chlorierten Produktes einfach ein Anhydrid, das sehr stabile Tetraphenyl-phthalan (V.) bildete.

Wir haben daher die Versuche zur Synthesierung des gesuchten Kohlenwasserstoffes in dieser Richtung eingestellt, werden aber, sobald die Umstände es erlauben, Experimente darüber anstellen, ob derselbe etwa aus Diphenylketen und *o*-Chinon zu erhalten ist, entsprechend der interessanten Staudingerschen Synthese des Tetraphenyl-*p*-xylylens (Tetraphenyl-chino-dimethan) aus Diphenylketen und *p*-Chinon¹⁾.

Experimentelles.

Tetraphenyl-*o*-xylylenglykol (Formel III).

Man führt 30 g Brombenzol in 100 ccm Äther in die Grignard-sche Magnesiumverbindung über, fügt dazu eine Lösung von 20 g Phthalophenon in 200 ccm Benzol und erhitzt 24 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelorange. Man zersetzt nun das Reaktionsgemisch mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, hebt die benzolische Schicht ab und trocknet

¹⁾ B. 41, 1355 [1908].

sie mit Natriumsulfat. Dann wird das Benzol aus dem Wasserbad möglichst vollständig abgedampft. Der hinterbleibende Rückstand erstarrt nach dem Erkalten beim Reiben mit dem Glasstab fast vollkommen. Er wird mit etwas Äther gewaschen und aus einem Benzol-Benzin-Gemisch umkrystallisiert. Ausbeute etwa 18 g.

0.1131 g Sbst.: 0.3607 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Ber. C 86.88, H 5.88.

Gef. » 86.92, » 6.19.

Die Verbindung bildet prismatische Krystalle; die nach vorausgehendem Sintern bei 198° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkel-orangegelber Farbe.

Tetraphenyl-phthalan (Formel V).

Das beschriebene Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol geht unter der Einwirkung der verschiedensten wasserentziehenden Mittel leicht in das Anhydrid über. Kocht man z. B. die Lösung der Verbindung in nicht zu viel Eisessig 10 Minuten am Rückflußkühler und läßt dann erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit durch Ausscheidung des Tetraphenyl-phthalans.

0.0955 g Sbst.: 0.3164 g CO_2 , 0.0505 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 90.56, H 5.66.

Gef. » 90.37, » 5.87.

Nadeln vom Schmp. $174-175^\circ$. In konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löslich.

Generalversammlung vom 26. April 1915.

Vorsitzender: Hr. E. Beckmann, Vizepräsident,
an Stelle des im Felde stehenden Präsidenten Hrn. L. Knorr.

Die Generalversammlung wird um 7 Uhr eröffnet.

Der Vorsitzende bringt vor der eigentlichen Tagesordnung der Generalversammlung die Angelegenheit »Ramsay« zur Sprache, die bereits in vorhergehenden Sitzungen außerhalb der Protokolle die Gesellschaft beschäftigt hat. Hr. E. Beckmann macht zunächst Mitteilung von einigen Anträgen aus dem Mitgliederkreise, nach welchen einerseits der Ausschluß Ramsays aus der Gesellschaft, andererseits ein Aufschub der ganzen Angelegenheit gewünscht wird.

Der Generalversammlung wird empfohlen, dem folgenden Vorschlag des Vorstandes, welcher einem brieflichen Antrag des Hrn Wallach entspricht, seine Zustimmung zu geben:

Die Generalversammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft beschließt unter Hinweis auf § 10 der Statuten, Hrn. Ramsay nach dem Friedensschluß Gelegenheit zu geben, seine Handlungsweise zu rechtfertigen.

Nachdem in lebhafter Diskussion die verschiedenen Auffassungen der Sachlage erörtert worden sind, gelangt der Vorschlag des Vorsitzenden in oben erwähnter Fassung fast einmütig zur Annahme.

Bei Beginn der eigentlichen Tagesordnung stellt der Vorsitzende fest, daß nur ordentliche Mitglieder anwesend sind, und hält sodann folgende Ansprache.

»Bevor ich mit dem alljährlich zu erstattenden Geschäftsbericht beginne, bemerke ich, daß die in den Statuten geforderten Termine bezüglich der Generalversammlung innegehalten worden sind. Im Heft 4 der »Berichte« vom 8. März ist die Einladung und Tagesordnung rechtzeitig, d. h. 4 Wochen vor der Generalversammlung veröffentlicht worden. In demselben Heft wurde 1. der Geschäftsbericht des Vorstandes, 2. die Jahresrechnung des Schatzmeisters, 3. die Vorschläge des Vorstandes für die Vorstandswahlen zur allgemeinen Kenntnis gebracht.

Nach diesen Feststellungen gehe ich zum ersten Punkt der Tagesordnung über, dem

Geschäftsbericht über das Jahr 1914.

Wie in dem erwähnten Berichte des Vorstandes in Heft 4 schon hervorgehoben worden ist, hat sich der Kriegszustand in unseren

verschiedenen Redaktionen dadurch recht bemerkbar gemacht, daß ein großer Teil der Beamten im Felde ist. Seit etwa 2 Monaten ist auch unser Verwaltungssekretär, Hr. H. Jost zur Dienstleistung eingezogen; an seiner Stelle haben sich die HHrn. F. Mylius und W. Marckwald freundlichst bereit erklärt, die laufenden Geschäfte der Gesellschaft zu überwachen.

Wie vorauszusehen war, haben sich die Folgen des Krieges in unserem Mitgliederbestande besonders fühlbar gemacht. Bis Ausbruch des Krieges war eine sehr erfreuliche Steigerung der Mitgliederzahl zu verzeichnen; bei normalen Verhältnissen wäre in diesem Jahre aller Voraussicht nach der höchste Mitgliederstand, den die Gesellschaft seit ihrer Gründung hatte, überschritten worden. Leider hat die zweite Hälfte des abgelaufenen Jahres diese Hoffnung zerstört.

Besonders schmerzlich sind stets die Verluste, welche die Gesellschaft durch den Tod ihrer Mitglieder erleidet. Alljährlich hat der Präsident die traurige Pflicht, Ihnen die Liste der Dahingeshiedenen vorzulegen. In diesem Jahre finden Sie in dieser Zusammenstellung leider die Namen vieler junger Kollegen, die ihr Leben auf dem Schlachtfelde für Deutschlands Ruhm und Ehre dahingaben. In den verschiedenen Gesellschaftssitzungen sind diese Namen der Verstorbenen zum größten Teil schon bekanntgegeben; heute liegt mir die vollständige Liste der Todesfälle aus dem verflassenen Jahre vor:

Adelmann, Fr., Marburg (gefallen),
 Benthaus, Dr. W., Dillenburg (gefallen),
 Bertheim, Prof. Dr. A., Frankfurt a. M.,
 Billfinger, Dr. O., Tübingen (gefallen),
 Böhner, Georg, Erlangen,
 Bulle, Dr. F., Göttingen (gefallen),
 Dorp, Dr. W. A. van, Naarden, Holland,
 Dudley, Prof. W. L., Nashville,
 Endle, Dipl.-Ing., Leverkusen (gefallen),
 Erben, Dr. A., Raguhn (gefallen),
 Fileti, Prof. M., Turin,
 Ganzert, Dr. R., Eisenach,
 Goetz, Dr. H., Mainkur bei Frankfurt a. M. (gefallen),
 Habermann, Hofrat Prof. Dr. J., Brünn,
 Harnack, Geh. Medizinalrat Dr. E., Halle,
 Hauser, Priv.-Doz. Dr. O., Berlin,
 Hecht, Dr. O., Würzburg,
 Hinrichsen, Prof. Dr., Berlin-Zehlendorf (gefallen),
 Hittorf, Geh. Rat Prof. Dr. W., Münster i. W.,
 Kraemer, Prof. Dr. G., Wannsee bei Berlin,

Krafft, Gustav, München (gefallen),
 Leimbach, Prof. Dr. R., Heidelberg (gefallen),
 Lieben, Hofrat Prof. Dr. A., Wien,
 Liebermann, Geh. Rat Prof. Dr. C., Berlin,
 Mosinger, Ing.-chem. E., Hanau (gefallen).
 Mylo, Dr. Br., Danzig (gefallen),
 Pollak, Dr. Herm., Berlin (gefallen),
 Reich, Dr. Paul, Altona (gefallen),
 Rennert, H., Marburg (gefallen),
 Riemerschmid, Dr. Carl, München,
 Sackur, Prof. Dr. O., Berlin-Dahlem,
 Samter, Dr. Viktor, Berlin (gefallen),
 Schmitz, Dr. J., Düsseldorf (gefallen),
 Schöneberger, Karl, Würzburg (gefallen),
 Schwaderer, A., Feuerbach-Stuttgart (gefallen),
 Schwinger, Dr. E., Graz,
 Sperling, Dr. R., Berlin (gefallen),
 Solonina, Prof. B., Moskau,
 Straumer, Dr. P., Danzig-Langfuhr (gefallen),
 Strohmeyer, Reg.-Rat Dr. F., Wien,
 Tischner, Dr. W., Darmstadt (gefallen),
 Topp, Dr. Ernst, Schlebusch-Manfort (gefallen),
 Trinius, Dr. Paul, Berlin,
 Witt, Geh. Rat Prof. Dr. O. N., Berlin-Westend.

Leider finden sich unter den Genannten auch wieder mehrere alte Vorstandsmitglieder, die sich um unsere Gesellschaft in außerordentlichem Maße verdient gemacht haben.

Ich bitte die Versammelten, sich zur Ehrung der Toten von ihren Sitzen zu erheben.

Auch im abgelaufenen Jahre hatte die Gesellschaft mehrfach Gelegenheit, bei Jubiläen sowie Geburtstagen verdienter Mitglieder ihre Glückwünsche in der Form von Adressen oder Telegrammen auszudrücken.

Hr. B. Tollens (Göttingen) und unser Ehrenmitglied W. Pfeiffer (Leipzig) feierten ihr 50-jähriges Doktorjubiläum; unser langjähriges Vorstandsmitglied Hr. F. Mylius vollendete sein 60. Lebensjahr; die Feier ihres 70. Geburtstages begingen vier unsrer ältesten Mitglieder, die HHrn. A. Bannow (Berlin), A. P. N. Franchimont (Leiden), L. L. de Koninck (Lüttich) und E. Salkowski (Charlottenburg); Hrn. H. Debus (Cassel) konnten wir zu der seltenen Feier seines 90. Geburtstages gratulieren. Ferner fanden im verflossenen Jahre die Einweihungsfestlichkeiten des Kaiser-Wilhelm-Instituts für

Kohlenforschung Mühlheim-Ruhr statt, bei welchen unsre Gesellschaft durch ihren Präsidenten, Hrn. L. Knorr, vertreten war.

Wie Sie aus den verschiedenen Veröffentlichungen in den »Berichten« ersehen haben werden, hat die Gesellschaft die Fortführung des Lexikons der anorganischen Verbindungen (bearbeitet von M. K. Hoffmann) übernommen. Für die Kosten dieses Unternehmens ist in hochherziger Weise die chemische Industrie eingetreten, und ich möchte an dieser Stelle allen Spendern für die Förderung der Ziele der Gesellschaft im Namen des Vorstandes herzlichsten Dank sagen.

Neben zahlreichen, in dankenswerter Weise in Aussicht gestellten Beiträgen wurden die folgenden größeren Summen gezeichnet:

	für die Jahre 1915/17 je Mk.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen	3000.—
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld .	3000.—
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst	3000.—
Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. .	2000.—
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin	1000.—
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim	1000.—
Dynamit A.-G., Hamburg	1000.—
Friedr. Krupp A.-G., Essen	1000.—
Holzverkohlungsindustrie A.-G., Konstanz	500.—
Th. Goldschmidt, A.-G., Essen	400.—
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin	400.—
Deutsche Sprengstoff-A.-G., Hamburg	400.—
E. Merck, Darmstadt	400.—
Chem. Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Ürdingen . .	300.—
Chininfabrik Braunschweig Buchler & Co., Braunschweig	300.—
Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt, Frankfurt a. M.	300.—
Elektrochemische Fabrik Natrium G. m. b. H., Frankfurt a. M.	300.—
Elektrochemische Werke G. m. b. H., Bitterfeld	300.—
J. R. Geigy, Basel	300.—
Gesellschaft für chemische Industrie, Basel	300.—
Gewerkschaft Sachtleben, Homberg a. Rh.	300.—
E. de Haën, Chemische Fabrik »List«, Seelze	300.—
W. C. Heraeus, G. m. b. H., Hanau	300.—
Kalle & Co., A.-G., Biebrich a. Rh.	300.—
Kunheim & Co., Berlin	300.—
Mannesmannröhren-Werke, Düsseldorf	300.—
Metallurgische Gesellschaft, Frankfurt a. M.	300.—
Dr. F. Roeßler, Frankfurt a. M.	300.—
Vereinigte Glanzstoff-Fabrik A.-G., Elberfeld	300.—
Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken, Berlin	300.—

Aus begreiflichen Gründen ist die internationale Betätigung unserer Gesellschaft im abgelaufenen Jahre nicht sehr erheblich gewesen. Der in »Petrograd« für 1915 geplante »Kongreß für angewandte Chemie« kam nicht über die ersten Stadien der Vorbereitung hinaus, und die Sitzung des Conseils der »Internationalen Assoziation Chemischer Gesellschaften«, welche für September 1914 in Paris beabsichtigt war, hat nicht stattgefunden; eine Absage ist in keinem Falle hier eingetroffen, wurde wohl auch nicht erwartet. Wann diese internationalen Tagungen wieder aufgenommen werden, darüber kann ich Ihnen leider zurzeit nichts Bestimmtes sagen.

Falls das Wort zu Punkt I nicht mehr gewünscht wird, möchte ich gleich mit Punkt II der Tagesordnung beginnen, der

Abnahme der Jahresrechnung.

Hier habe ich ebenfalls zuerst festzustellen, daß die in den Statuten geforderten Termine innegehalten worden sind. Innerhalb sechs Wochen nach Schluß des Geschäftsjahres, d. h. des Kalenderjahres, hat der Schatzmeister die Jahresrechnung nebst Belegen nach Prüfung durch die Revisoren dem Vorstande vorgelegt und zwar in der Vorstandssitzung vom 8. Februar. Die Jahresrechnung ist vom Vorstand genehmigt und vollzogen worden. Sie ist im Heft 4 mit der ersten Ankündigung über die Generalversammlung veröffentlicht, und ich darf annehmen, daß Sie davon Kenntnis genommen haben. An den Eingängen des Saales liegen Exemplare zur gefl. Bedienung aus. Die endgültige Abnahme der Jahresrechnung hat satzungsgemäß heute durch die Generalversammlung zu geschehen.

Das Wort wird dazu nicht gewünscht.

Die von den Revisoren geprüfte, vom Vorstand unterzeichnete Abrechnung für das vergangene Jahr wird endgültig angenommen und dem Schatzmeister Entlastung erteilt. Der Schatzmeisterei, insbesondere Herrn F. Oppenheim, sowie den Revisoren spricht der Vorsitzende den Dank der Gesellschaft aus.

An diesen Punkt der Tagesordnung schließt sich an
die Wahl der Kassenrevisoren.

Die HHrn. Elkan, Prinz und Sauer werden durch Zuruf wiedergewählt.

Hierauf schreitet die Versammlung zu Punkt III der Tagesordnung, den

Vorstands-Ergänzungswahlen.

Zu Stimmzählern werden ernannt die HHrn.: I. Bloch, M. Pflücke und P. Schmidt. Aus den Präsenzlisten geht hervor, daß 56 stimmfähige Mitglieder anwesend sind.

Die Wahlen haben das folgende Ergebnis:

Zum einheimischen bzw. auswärtigen Vizepräsidenten werden mittels Stimmzettel die HHrn. R. Willstätter und A. Bernthsen (Ludwigshafen) gewählt.

Durch Zuruf werden wiedergewählt: zum Schriftführer Hr. F. Mylius, zum stellvertretenden Schriftführer Hr. J. Meisenheimer, zum Bibliothekar Hr. W. Marckwald.

Zu einheimischen Ausschußmitgliedern wählt die Versammlung die HHrn.:

O. Antrick, F. Haber, W. Traube,

zu auswärtigen Ausschußmitgliedern die HHrn.:

E. Abderhalden (Halle), P. Friedlaender (Darmstadt),
F. Raschig (Ludwigshafen), W. Schlenk (Jena), A. Stock (Breslau).

Die Amtsdauer der Neugewählten währt vom 1. Juni 1915 bis zum 31. Mai 1917.

Nach Vollzug dieser Wahlen ergibt sich, daß der Vorstand für die Zeit vom 1. Juni 1915 bis zum 31. Mai 1916 aus folgenden Mitgliedern besteht:

Präsident:

L. Knorr.

Vizepräsidenten:

H. Wichelhaus.

R. Willstätter.

L. Gans.

A. Bernthsen.

Schriftführer:

B. Lepsius.

F. Mylius.

Stellvertretende Schriftführer:

R. Pschorr.

J. Meisenheimer.

Schatzmeister:

Bibliothekar:

F. Oppenheim.

W. Marckwald.

Ausschußmitglieder:

Einheimische:

Auswärtige:

O. Diels.

H. v. Meister.

E. Abderhalden.

K. A. Hofmann.

E. A. Merck.

P. Friedlaender.

A. Rosenheim.

R. Scholl.

F. Raschig.

O. Antrick.

H. Staudinger.

W. Schlenk.

F. Haber.

R. Zsigmondy.

A. Stock.

W. Traube.

Ferner gehören zum Vorstaude als ehemalige Präsidenten bzw. Vizepräsidenten, welche gemäß § 11, Absatz 3 der Statuten dauernd die Rechte eines Vorstandsmitgliedes behalten, die HHrn.:

A. v. Baeyer.	C. Duisberg.	C. A. v. Martius.
E. Beckmann.	C. Engler.	W. Nernst.
E. Buchner.	E. Fischer.	W. Ostwald.
H. Bunte.	O. Fischer.	W. Staedel.
L. Claisen.	S. Gabriel.	O. Wallach.
Th. Curtius.	C. Graebe.	W. Will.
M. Delbrück.	W. Hempel.	Th. Zincke.

Nach Beendigung der Wahlen richtet der Vorsitzende folgende Worte an die Versammlung:

»Den neu in Ehrenstellungen gewählten Mitgliedern gebe ich namens der Gesellschaft die besten Glückwünsche mit auf den Weg. Allen, die im abgelaufenen Geschäftsjahr zum Gedeihen und Ansehen unserer Gesellschaft mitgewirkt, besonders allen, die ihr in Ehrenstellungen Zeit und Mühe geopfert haben, spreche ich hierdurch den verbindlichsten Dank der Gesellschaft aus. Der Generalsekretär Hr. B. Lepsius, sowie die HHrn. W. Marckwald und F. Mylius, die sich beide seit Kriegsbeginn in aufopfernder Weise für die Gesellschaft betätigt haben, verdienen unser aller größte Anerkennung«.

Nachdem noch Hr. E. Fischer dem Vorsitzenden für seine ausgezeichnete Amtsführung in herzlichen Worten den Dank der Gesellschaft ausgesprochen hat, wird die Versammlung 8 Uhr 40 Minuten geschlossen.

Der Vorsitzende:

E. Beckmann.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

Sitzung vom 26. April 1915.

Vorsitzender: Hr. E. Beckmann, Vizepräsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 22. März wird genehmigt.

Sodann gedenkt der Vorsitzende der verstorbenen Mitglieder in folgender Ansprache:

Einen unerwarteten und besonders schmerzlichen Verlust hat die Deutsche Chemische Gesellschaft durch den Tod von

OTTO NIKOLAUS WITT

erlitten.

Noch am 22. März hat er uns durch einen Vortrag erfreut und schon in der folgenden Nacht hat ihn ein Herzschlag dahingerafft. Schon vor seinem Vortrage klagte er über Influenza und Fieber, aber seinem Vortrage selbst merkte man nichts von Krankheit an. Erst bei der Diskussion und bei dem folgenden Vortrag, dem er noch eine Zeit lang beiwohnte, wiederholte er die Klage über sein Befinden, aber wer hätte auch nur ahnen können, daß so nahe eine Katastrophe bevorstand. Niemand, der nicht anderen Tags durch die Trauernachricht völlig überrascht und aufs tiefste bestürzt gewesen wäre!

Witt ist im wahren Sinne des Wortes in den Sielen gestorben. Er verriet noch keine Spuren des Alterns und war erst vor 3 Tagen 62 Jahre alt geworden.

Ein ausführlicher Bericht muß für später vorbehalten bleiben. Hier will ich nur einen kurzen Abriß seines Lebens geben, wobei mir von Hrn. Will freundlichst zur Verfügung gestellte Notizen zu Hilfe gekommen sind.

Sein Leben ist ein recht bewegtes gewesen.

Geboren war er am 19. März 1853 zu Petersburg. Diese Tatsache hat manchen zu der Annahme verleitet, daß er russischer Abkunft sei. Indes sein Vater war geborener Holsteiner, hat als Pharmazeut zunächst im Dittmarschen und Hamburg gelebt und kam später als Lehrer der Apothekerschule nach Petersburg, um dort

schließlich bis zu einer Stellung im Ministerium aufzurücken. Sodann ließ er sich in Zürich nieder, wo unser Witt die Kantonschule absolvierte. In der Schweiz genügte auch Witt seiner militärischen Pflicht und nahm sodann seine Studien am Eidgenössischen Polytechnikum auf. Ohne aber etwa jetzt in eine Schablone zu geraten, trat er alsbald, ohne promoviert zu haben, mit wissenschaftlichen Arbeiten hervor und übernahm Stellungen in der Technik; zunächst als Analytiker, sodann als Betriebschemiker in der Kattundruckerei von Schießer in Zürich. Diese Stellung wurde für ihn von größter Bedeutung, weil er dadurch in die sich rasch entwickelnde Teerfarbenindustrie eingeführt wurde. Er ging ans Polytechnikum in Zürich zurück und konnte durch die Nachbearbeitung eines Patentes bald mit einer Arbeit über schwefelhaltige Farbstoffe hervortreten. 1875 wurde er auf Grund einer Arbeit über *m*-Dichlor-benzol und aromatische Nitrosamine promoviert.

Nunmehr wandte er sich nach England, um eine Fabrikstellung zu übernehmen. Von dort veröffentlichte er bereits nach einem Jahre seine grundlegende Arbeit über die Abhängigkeit der Farbstoffnatur von der Konstitution und der Anwesenheit bestimmter Gruppen: Der Chromophore, der Chromogene und Auxochrome. In derselben Zeit entdeckte er den technisch wichtigen Farbstoff Chrysoidin und die Tropäoline. Die Verhältnisse der englischen Fabrik wurden ihm bald zu eng.

1879 kam er zu Cassella & Co. weiterhin in die Chemieschule zu Mülhausen und wurde sodann 1882 bis 1885 Direktor des Vereins chemischer Fabriken zu Mannheim, wo unter ihm und Caro die Azofarben-Industrie rasch emporwuchs.

1886 habilitierte sich Witt an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg und rückte dort 1891 zum Ordinarius als Nachfolger Prof. Webers auf.

In dieser Stellung konnte er alle seine Talente voll entfalten: seine Neigung zum Forschen, seine Vortragskunst und seine Lehrbegabung. Auch bot sich ihm in Berlin Gelegenheit, seine Vielsprachigkeit, Weltgewandtheit und seine Beziehungen zur Technik zu Geltung zu bringen. Zu diesen Fähigkeiten gesellte sich noch eine äußerst gewandte Feder und die Fähigkeit, auch der größeren Öffentlichkeit die Schätze seines Wissens zu erschließen.

Die Stätte seines Wirkens hat er später zu einem Musterlaboratorium gewandelt. Bei dessen Einweibung konnte man die treffliche Organisation und die Fülle der technologischen Unterrichtsmittel bewundern.

Seine wissenschaftlichen Untersuchungen sind größtenteils in den Berichten unserer Gesellschaft mitgeteilt worden. Die Teerfarbstoffe bilden sein Lieblingsthema.

1879 entdeckte er die Azinfarbstoffe, deren Konstitution er später auch klarlegte. Allgemein bekannt ist seine Theorie des Färbeprozesses: er glaubte, daß sich zwischen Farbstoff und Faser sogenannte feste Lösungen bildeten. Weiterhin beschäftigte sich Witt vielfach mit anorganischen Problemen, z. B. der Kenntnis der Ceriterden, der Entwicklung der Keramik und der Nutzbarmachung des Luftstickstoffs, einem Problem, welches er auch in der Einweihungsrede seines neuen Instituts behandelte.

Als Lehrer wußte Witt seine Zuhörer für die Technologie zu begeistern; nach seiner Auffassung hatte alle Wissenschaft die Aufgabe, sich in die Praxis zu übersetzen.

Seine Vorträge waren immer Kabinettstücke; ich erwähne denjenigen über die künstliche Seide, welcher 1909 im Verein zur Förderung des Gewerbleißes gehalten wurde, wo er im Jahre darauf über die moderne Entwicklung der Sprengstoffindustrie sprach. Schon damals machte er auf die wachsende Bedeutung der Chlorate für die Sprengstofftechnik aufmerksam, die jetzt immer mehr zutage tritt. Sodann möge seines 1913 gehaltenen Vortrages über die Wechselwirkung zwischen der chemischen Forschung und der chemischen Technik gedacht werden.

Ganz hervorragend war Witt als Leiter und Organisator von Versammlungen. Im höchsten Glanze zeigte ihn im Jahre 1903 der 5. Internationale Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin, wo er als Präsident des Kongresses die drei Kultursprachen meisterte. Häufig hat er seine dichterische Begabung in den Dienst der Feste unserer Gesellschaft gestellt und diese verschönt durch wundervolle Tischreden und beitere Schriften. Als erlesener Schriftsteller zeigte sich Witt in der schönen Festschrift des 25. Jubiläums der Begründung des Vereins zur Wahrung der chemischen Interessen Deutschlands: »Die chemische Industrie des Deutschen Reiches im Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts« (1902), sowie in dem Bericht über die Entwicklung der technischen Industrie gelegentlich des 40. Jubiläums unserer Gesellschaft (1907). Hervorzuheben sind auch seine Berichte über die Weltausstellung aus Chicago 1893 und Paris 1900, die viel wertvolles historisches Material enthalten. Weiterhin hat er auf patentrechtlichem und gutachtlichem Gebiet eine Menge Arbeit geleistet. Seine wichtige Studie: »Chemische Homologie und Isomerie in ihrem Einfluß auf Erfindungen aus dem Gebiete der organischen Chemie« (1898) sei dabei besonders erwähnt.

Hoch einzuschätzen ist auch seine Tätigkeit als Begründer und langjähriger Redakteur der Zeitschrift »Prometheus«, welche viele allgemein interessante Aufsätze von Witt enthält. In seinen populären Naturbetrachtungen, welche er in seinem Werkchen *Narthekion* zusammengestellt hat, lernen wir Witt als einen trefflichen Unterhalter kennen.

In seinem Heim verriet sich Witt als Naturfreund durch sein herrliches Treibhaus; dasselbe war voll seltener Orchideen, mit denen er auch manche Blumenausstellung verschönte.

Unserer Gesellschaft hat Witt stets gern seine Kräfte in vielen Ehrenstellungen gewidmet. Während der Jahre 1905 und 1906 stand er ihr als Vizepräsident vor. Bis in die letzten Stunden seines Lebens hat er die Gesellschaft mit Vorträgen beschenkt. Wir werden in Dankbarkeit und Verehrung immer seiner gedenken!

Wie uns ferner mitgeteilt wird, ist nach langer Krankheit unser Mitglied, Hofrat Prof. Dr.

KARL OLSZEWSKI

im verflossenen Monat verstorben. Hr. T. v. Estreicher übersandte uns den folgenden Nachruf, den ich hiermit zur Verlesung bringen möchte:

»Karl Stanislaus Olszewski wurde 1846 in Broniszów (Galizien) geboren. Nach Abschluß des Gymnasialstudiums bezog er die Universität Krakau, wo er einige Semester lang an der philosophischen Fakultät immatrikuliert war und sich speziell dem Studium der Chemie und Physik widmete. Um seine Spezialbildung zu vervollständigen, begab er sich nach Heidelberg, wo er im Bunsenschen Laboratorium arbeitete und auch zum Dr. phil. promoviert wurde. Nach Krakau zurückgekehrt, wurde er zum Assistenten des Chemischen Institutes ernannt, nostrifizierte den Dokortitel und habilitierte sich bald darauf mit einer Schrift über Xanthogenverbindungen des Propyls als Privatdozent. Nachdem er 1876 zum Extraordinarius ernannt worden war, veröffentlichte er mehrere Abhandlungen hauptsächlich aus der analytischen Chemie, sowie aus den Grenzgebieten der Physik und Chemie, bis er 1883 ein Arbeitsfeld betrat, auf welchem er sich unvergeßliche Verdienste erwarb. In diesem Jahre nämlich beginnt er zusammen mit dem soeben nach Krakau berufenen Physiker Wróblewski an der Verflüssigung der sogenannten permanenten Gase zu arbeiten, und bald gelingt es den beiden Forschern durch Verwendung intensiver Kühlung mittels flüssigen Äthylens, welches unter vermindertem Drucke siedete, den Sauerstoff, dann den Stickstoff und andere refraktäre Gase zu verflüssigen.

Bald trennten sich die beiden Forscher und arbeiteten in derselben Richtung, ein jeder für sich. Mit sehr bescheidenen Mitteln (1000 Gulden jährlich für das ganze Laboratorium, in welchem außer den Chemikern und Naturwissenschaftlern noch Mediziner und Pharmazeuten arbeiteten) ist es Olszewski gelungen, systematisch fortschreitend beinahe sämtliche damals bekannten Gase zu verflüssigen, ihre Konstanten zu bestimmen, sowie auch die Eigenschaften zahlreicher Substanzen bei damals unerhört niedrigen (bis -225°) Temperaturen zu untersuchen, wobei die Apparatur immer vervollkommenet wurde, so daß die Menge der auf einmal erhaltenen Flüssigkeit von wenigen Kubikmillimetern im Jahre 1883 auf ein Viertel Liter im Jahre 1891 stieg.

In diesem letzteren Jahre wurde Olszewski als Nachfolger von Czynianski zum Ordinarius ernannt. In demselben Jahre ist es ihm gelungen, den kritischen Druck des noch nicht verflüssigten Wasserstoffs zu bestimmen, was den ersten Schritt zur definitiven Verflüssigung dieses Gases bilden sollte; vier Jahre darauf folgte die indirekte Bestimmung der kritischen Temperatur. Inzwischen verflüssigt Olszewski auf Ramsays Verlangen das von letzterem soeben entdeckte Argon (Januar 1895); im Frühjahr desselben Jahres widersteht ihm jedoch das Helium, wobei er aber vorübergehend eine Temperatur von -271° erzielt. Diese Arbeiten von Olszewski bildeten eine Basis, auf welche sich die technische Verwendung der Kältetechnik stützte, die im Jahre 1895 im Gegenstromverfahren von Linde und Hampson die schönste Frucht lieferte. Die bereits erwähnten, äußerst bescheidenen Mittel, über welche Olszewski verfügte, erlaubten ihm nicht, sogleich mit Hilfe der Gegenstrom-Apparate seine Arbeiten fortzusetzen; erst 1900 gelingt es ihm mit großer Mühe, die zeitweise Erhöhung des Jahreskredits um 1000 Kronen zu erwirken. Er modernisiert das Laboratorium und, obwohl es Dewar bereits 1898 gelungen war, den Wasserstoff mit Hilfe eines Gegenstrom-Apparates zu verflüssigen, war es Olszewski, welcher die Bedingungen dieser Verflüssigung feststellte und den Inversionspunkt der Joule-Kelvinschen Erscheinung für Wasserstoff ermittelte. Außerdem konstruierte er eine ganze Reihe von Laboratoriumsapparaten, welche zur Verflüssigung der permanenten Gase und des Wasserstoffs dienten.

Faßt man die ganze ergiebige und erfolgreiche Tätigkeit Olszewskis ins Auge und bedenkt man die äußerst ungünstigen Bedingungen, unter welchen er arbeitete, so ist man erstaunt über die eiserne Ausdauer des Mannes und über die reichhaltigen Früchte, welche dieselbe lieferte, umsomehr, als Olszewski sehr kränklich war und seit einem Vierteljahrhundert die Stadt niemals und seine Wohnung im Laboratoriumsgebäude nur äußerst selten verließ. In Anerkennung

seiner Verdienste wurde er von mehreren Akademien und gelehrten Gesellschaften zum Mitglied gewählt; er war Ritter der eisernen Krone und k. k. Hofrat. Seine lange Krankheit ließ ein plötzliches Ende nicht voraussehen; der Tod, welcher am 25. März früh am Morgen eintrat, war unvermutet und versetzte die Wissenschaft und die zahlreichen Verehrer des Verewigten in tiefe Trauer.

Außerdem sind wiederum zwei unserer Mitglieder auf dem Felde der Ehre gefallen:

K. Schöneberger, Würzburg; A. Schwaderer, Feuerbach-Stuttgart.

Die Anwesenden erheben sich zur Ehrung der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Das Eiserne Kreuz erhielten unser Generalsekretär, Prof. Dr. B. Lepsius, sowie die folgenden Mitglieder unserer Gesellschaft:

Prof. Dr. Biltz, Breslau; Dr. L. Birckenbach, Ludwigshafen; W. v. Garn, Breslau; Fritz Lohmann, Rostock i. M.; Dr. E. Moser, Berlin-Lichterfelde; Dr. H. Roth, Ludwigshafen; Arthur Schleede, Berlin-Weißensee; Dr. Rob. Schwarz, Freiburg; Dr. K. Seydel, Ludwigshafen; Geh. Rat Dr. A. von Weinberg, Frankfurt a. M.

Von dem Komitee der »Van't Hoff-Stiftung« ist der Gesellschaft der folgende Aufruf zugegangen, dem durch Hrn. F. M. Jaeger die Mitteilung hinzugefügt wurde, daß für 1915 eine Unterstützung von 600 Francs dem Hrn. Dr. D. E. Tsakalotos in Athen bewilligt seien. für seine Untersuchungen über Viskosität und Magnetismus von binären Mischungen, aus welchen sich endotherme Verbindungen absetzen können.

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „Van't Hoff-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der van't Hoff-Stiftung, gegründet am 28. Juni 1913, wird Folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem ersten März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem, dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermaßen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff, A. Smits, F. M. Jaeger, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betr. Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß die betr. Untersuchungen mit Unterstützung der »Van 't Hoff-Stiftung« angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1916 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr zweitausendzweihundert Mark. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het »Van 't Hoff-fonds«, Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam.

Amsterdam, April 1915.

Die Kommission der »Van 't Hoff-Stiftung«.

A. F. Holleman,
Vorsitzender.

F. M. Jaeger,
Schriftführer.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Dieffenbach, Geheimrat Prof. Dr. O., Darmstadt;

Hodenus, Dr. Ludw., Bonn;

Friedmann, Dr. Walter, Berlin.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Mosimann, Werner, Institut für organische Chemie der Universität, Bern (durch J. Tambor und A. Bistrzycki);

Schaarschmidt, Dr. Alfred, Marburgerstr. 15, Berlin W. 50 (durch F. Mylius und E. Beckmann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen: .

1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage. Herausgegeben von C. Friedheim† und F. Peters. 186. Lieferung. Heidelberg 1915.

773. Samter, V.†, Physikalische Chemie und Patentrecht. (Aus dem Nachlaß herausgegeben und eingeleitet von H. Großmann.) Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge (Ahrens-Herz). Bd. 21. Stuttgart 1915.
 Grossmann, H., Krieg und chemische Industrie. Berlin 1915.
 Schimmel & Co., Bericht Oktober 1914 bis April 1915.

Wegen zu weit vorgeschrittener Zeit wird der angekündigte Vortrag von Hrn. I. Traube »Über Farbstoffe« auf die nächste Sitzung vom 10. Mai vertagt.

Der Vorsitzende:
 E. Beckmann.

Der Schriftführer:
 F. Mylius.

Mitteilungen.

88. Otto N. Witt:

Zur Kenntnis der Naphthalin-monosulfosäuren.

(Aus dem Techn.-chem. Institut der Technischen Hochschule zu Berlin.)

[Erste Mitteilung.]

(Eingegangen am 22. März 1915.)

Für eine Untersuchung, deren Ergebnisse in einer andren Abhandlung mitgeteilt werden sollen, bedurfte ich größerer Mengen reiner freier Naphthalin- β -monosulfosäure. Bei ihrer Herstellung machte ich Beobachtungen, welche mich veranlaßten, den Gegenstand etwas eingehender zu erforschen, als ich ursprünglich beabsichtigt hatte. Es zeigte sich, daß die Angaben der Literatur über die seit nahezu hundert Jahren bekannten und von einer großen Zahl der hervorragendsten Forscher studierten, jetzt von der Industrie in hunderttausenden von Kilogrammen hergestellten Monosulfosäuren des Naphthalins unvollständig und in einzelnen Punkten sogar nicht zutreffend sind, so daß es als eine zwar mühsame, aber nicht überflüssige Aufgabe erschien, sie nachzuprüfen und soweit erforderlich zu berichtigen. Dieser Aufgabe habe ich mich unterzogen und erlaube mir, im Nachstehenden einen Teil der gewonnenen Ergebnisse der Gesellschaft vorzulegen.

Schon das, was die Lehrbücher¹⁾ über die Entdeckung der Naphthalinsulfosäuren, welche Faraday zugeschrieben wird, mitteilen, ist

¹⁾ Vergl. u. a.: V. Meyer und Jacobson, Org. Chem., Bd. II, 335; Fehling, Handw. Bd. IV, 582; Würtz, Dict. II, 497.

nicht ganz richtig. Es war Brande, welcher das Naphthalin 1819, also in dem Jahre seiner Entdeckung durch Garden und durch Clegg, mit Schwefelsäure erhitzte und die Tatsache veröffentlicht¹⁾, daß es dabei in eine neue wasserlösliche Substanz von saurem Charakter verwandelt würde. Michael Faraday, dem wir ja auch die erste genauere wissenschaftliche Erforschung des Naphthalins verdanken, unternahm die eingehende Untersuchung der von Brande gemachten Beobachtung und teilte mit²⁾, daß der Kohlenwasserstoff und die Säure in molekularem Verhältnis mit einander reagieren, und daß dabei nicht nur eine, sondern zwei einander isomere Säuren gebildet würden, welche er nach dem Verhalten ihrer Salze beim Erhitzen auf dem Platinblech als die »flammende« und die »glimmende« »Sulfonaphthalsäure« unterschied. Diese Beobachtung war für die damalige Zeit so überraschend, daß sie mehrfach andre Forscher, wie Regnault³⁾, Liebig und Wöhler⁴⁾, Berzelius⁵⁾ zu Untersuchungen über den Gegenstand veranlaßte, welche heute fast nur noch historisches Interesse besitzen. Doch mag es erwähnt werden, daß Regnault die »flammende« Säure, unsre heutige Naphthalin- α -sulfosäure, im freien Zustande abschied und mit Resultaten analysierte, welche auf die Formel $C_{10}H_7 \cdot SO_3H + H_2O$ stimmen; sowie ferner, daß Berzelius die »glimmende«, heutige Naphthalin- β -sulfosäure im freien Zustande gewann und als »blättrig-krystallinische Masse, welche sanft anzufühlen ist und an der Luft nicht feucht wird«, beschrieb, ihre Analyse jedoch wegen der zu geringen Menge von Substanz, welche ihm zu Gebot stand, nicht ausführen konnte.

Von größter Bedeutung für die Weiterentwicklung unsrer Kenntnisse auf diesem Gebiete waren die dreißig Jahre nach Abschluß der Arbeiten von Berzelius unternommenen Untersuchungen von V. Merz. Die erste Abhandlung dieses Forschers⁶⁾ steht bereits auf dem Boden der inzwischen gegründeten Theorie der aromatischen Verbindungen, gibt die noch heute üblichen Bezeichnungen und Konstitutionsformeln der beiden Isomeren, sowie ein sicheres Verfahren zu ihrer Trennung durch die Bleisalze und die Beschreibung einer Reihe von Salzen beider Säuren. Gemeinsam mit Weith⁷⁾ erkannte Merz dann die Abhängigkeit des Mengenverhältnisses, in welchem die Isomeren entstehen, von der bei ihrer Herstellung innegehaltenen Temperatur, und mit Mühlhäuser⁸⁾ arbeitete er ein für die Herstellung größerer Mengen

¹⁾ Quart. Journ. of Science, 8, 289 [1819].

²⁾ Philos. Transact. 116, II, 140 [1826].

³⁾ A. ch. [2] 65, 87 [1837].

⁴⁾ Pogg. Ann. 24, 169 [1832].

⁵⁾ A. 28, 9 [1838].

⁶⁾ Z. 11, 393 [1868].

⁷⁾ B. 3, 195 [1870].

⁸⁾ B. 3, 710 [1870].

geeignetes Trennungsverfahren aus, welches auf der ungleichen Löslichkeit der Calciumsalze beruht und heute noch vielfach angewandt wird.

Merz hat ebenso wie Berzelius durch Zersetzung des Bleisalzes der Naphthalin- β -sulfosäure mit Schwefelwasserstoff die freie Säure hergestellt und die von Berzelius gemachten Angaben über ihre Eigenschaften ausdrücklich bestätigt, scheint sie aber ebenfalls nicht analysiert zu haben. Dagegen hat er sie mit Salzsäure auf 200° erhitzt und sie dabei als »sehr beständig« erkannt. Dies ist mehrfach so aufgefaßt worden¹⁾, als sei die Säure ganz unempfindlich gegen die beschriebene Behandlung, während sie dabei in Wirklichkeit langsam in Naphthalin und Schwefelsäure zersetzt wird, was auch Merz schon beobachtet hat. Die von ihm hervorgehobene Beständigkeit ist nur eine relative im Vergleich zu der α -Verbindung, welche bei gleicher Behandlung rasch und vollständig zerfällt. In dem Schlußsatz seiner gemeinsam mit Weith veröffentlichten Abhandlung kommt Merz nochmals auf diesen Punkt zurück und sagt, daß die geringe Abspaltung von Naphthalin bei der Behandlung der β -Säure mit Schwefelsäure »immerhin ein Zeichen sei, daß, wenngleich langsam, Zersetzungen und Rückbildungen auch hier erfolgen«.

Die unrichtige Auffassung der Angaben von Merz und seinen Mitarbeitern über die Beständigkeit der β -Säure, welche sich im Laufe der Zeit in die Literatur eingeschlichen hat, ist insofern nicht gleichgültig, als sie naturgemäß zu falschen Anschauungen über die Vorgänge bei der Bildung der beiden Naphthalin-monosulfosäuren führen muß. Denn wenn es als erwiesen angesehen wird, daß die α -Säure bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure zu einem Teil in ihre Komponenten zerfällt, zu einem andren aber in die β -Säure umgelagert wird, welche letztere bei Temperaturen bis 200° vollkommen beständig ist, so ergibt sich als logische Folge, daß es durch genügend langes Erhitzen gelingen muß, einen Punkt zu erreichen, bei welchem alle α -Säure verschwunden und nur noch β -Säure vorhanden ist. In der Tat ist dieser Schluß gezogen worden. So sagt z. B. das sonst in allen seinen Angaben so vollständig zuverlässige Lehrbuch von Meyer und Jacobson (Bd. II, S. 335), indem es sich auf die Arbeiten von Merz beruft, »daß bei niedriger Temperatur hauptsächlich α -Naphthalin-sulfosäure gebildet wird, bei höherer Temperatur (160°) dagegen ausschließlich die β -Säure entsteht«. Es fährt dann fort:

»Das Auftreten zweier verschiedener Verbindungen je nach der Höhe der Reaktionstemperatur findet in dem Verhalten der α -Naphthalin-sulfosäure gegen

¹⁾ Vergl. u. a.: V. v. Richter, Org. Chem., 11. Aufl. [1913], Bd. II, 635, sowie V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch, Bd. II, 335.

Schwefelsäure seine Erklärung; wird nämlich die α -Säure in schwefelsaurer Lösung erhitzt, so lagert sie sich in die β -Säure um, indem wahrscheinlich infolge hydrolytischer Spaltung zunächst ein Zerfall in Naphthalin und Schwefelsäure stattfindet und dann bei der herrschenden hohen Temperatur die unter diesen Verhältnissen allein beständige β -Sulfosäure gebildet wird. Diese Erklärung für das Verschwinden der α -Naphthalin-sulfosäure wird dadurch gestützt, daß die α -Säure sich überhaupt als wenig beständig erweist. Sie wird z. B. beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° gespalten, während die β -Säure hierbei unverändert bleibt.«

Wäre dies richtig, so müßte es ein leichtes sein, wenigstens die β -Naphthalinsulfosäure im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten. In der Tat stehen alle seit den Veröffentlichungen von Merz gegebenen Vorschriften und, so weit sie mir bekannt sind, auch diejenigen, nach welchen im Großbetriebe gearbeitet wird, unter dem Banne dieser Anschauungen und verlangen daher ein andauerndes, mindestens 8—10 Stunden fortgesetztes Erhitzen des Sulfierungs-gemisches auf eine Temperatur von mindestens 160°, vielfach auch 180°. Das Prototyp dieser Vorschriften stammt von Merz und Weith, welche aber auch ganz richtig bereits angegeben haben, daß es niemals und bei keiner Temperatur gelingt, eines der beiden Isomeren unter vollkommenem Ausschluß des andren zu erhalten.

Es erübrigt sich, die bezüglichen Angaben der genannten Autoren wörtlich zu zitieren, denn inzwischen ist die ausgezeichnete Arbeit¹⁾ von P. C. J. Euwes: La sulfonation de la naphthaline; examen quantitatif erschienen, durch welche die einschlägigen Verhältnisse zahlenmäßig für alle in Betracht kommenden Temperaturen festgestellt worden sind. Die Möglichkeit, dies zu tun, verdankt der genannte Forscher der Ausarbeitung einer sinnreichen analytischen Methode zur quantitativen Untersuchung beliebiger Gemische der beiden isomeren Säuren. Sie beruht auf der Feststellung der Art und Weise, in welcher die Bleisalze beider Säuren sich gegenseitig in ihrer Löslichkeit beeinflussen. Die Löslichkeit verschiedenartiger Gemische beider Salze von bekannter Zusammensetzung wurde bei 25° ermittelt, die gewonnenen Resultate wurden in einer Kurve graphisch dargestellt. Bestimmt man nun für eine zwischen 1 und 2 g liegende abgewogene Menge eines Bleisalzes unbekannter Zusammensetzung die Löslichkeit in 100 ccm Wasser bei 25°, so läßt sich mit Hilfe der Kurve die Menge des in diesem Salz enthaltenen α -naphthalinsulfosauren Bleis und somit auch die des isomeren finden. Die angegebenen Mengenverhältnisse sind nämlich so gewählt, daß sich für jedes Mischungsverhältnis der beiden Salze stets die Gesamtmenge der α -Verbindung, aber nur ein Teil der

¹⁾ R. 28, 298 [1909].

3-Verbindung lösen kann. Mit Hilfe dieser Methode hat Euwes nachgewiesen, nicht nur, daß bei allen Abänderungen der Temperatur und der Zeit des Erhitzens schließlich gewisse Gleichgewichtslagen in dem Mengenverhältnis der beiden Säuren entstehen, sondern auch, daß die reine β -Naphthalinsulfosäure genau so wie die isomere α -Verbindung, nur in andrem Tempo, bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure in ein Gemisch beider Säuren umgewandelt wird.

Euwes hat seine Untersuchungen auf Gemische von äquimolekularen Mengen Naphthalin und 100-prozentiger Schwefelsäure beschränkt, welche aber nicht ausreagieren. Es bleibt stets ein Teil des Naphthalins und der Schwefelsäure unverbraucht. Das Gleiche geschieht bei den in der Literatur gegebenen und in der Technik angewandten Vorschriften, bei welchen stets die wesentlich billigere 66-grädige (93—94-prozentige) Schwefelsäure des Handels in etwas mehr als molekularer Menge benutzt wird. Die Verwendung eines größeren Überschusses an Schwefelsäure wird stets vermieden, weil man einerseits die für notwendig gehaltene hydrolytische Wirkung der durch das Reaktionswasser verdünnten Säure nicht stören will, andererseits aber auch die Bildung der Disulfosäuren zu vermeiden trachtet, welche nach späteren, ebenfalls von Merz herrührenden Untersuchungen aus der Wechselwirkung von Naphthalin und überschüssiger Schwefelsäure ebenfalls bei 160° hervorgehen.

Gegen die so entstandenen und allmählich feststehend gewordenen Arbeitsvorschriften wäre nicht viel einzuwenden, wenn sie nicht gewisse Fehler besäßen, auf welche ich mit einigen Worten eingehen muß. Diese beruhen auf den Nebenreaktionen, welche den Hauptvorgang der Sulfierung des Kohlenwasserstoffes begleiten. Einerseits entstehen neben den Sulfosäuren in freilich geringer, aber mit der Zeitdauer und der Höhe der Temperatur wachsender Menge die drei isomeren ($\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\beta$) Dinaphthylsulfone, andererseits spielen sich auch Oxydationswirkungen der Schwefelsäure am Naphthalin ab, welche sich durch die andauernde Entwicklung von Schwefeldioxyd verraten. Endlich sind die Naphthalinsulfosäuren befähigt, bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur unter Wasserabspaltung eigenartige Kondensationsprodukte von harzartigem Charakter zu liefern. In ihrer Gesamtheit führen diese Vorgänge zur Bildung teerig-harziger Schmieren, welche in um so reichlicherer Menge in dem Produkt der Sulfierung enthalten sind, je länger diese fortgesetzt wurde. Da nun die beiden Naphthalinsulfosäuren ein ganz erstaunliches Lösungsvermögen für die verschiedensten, in Wasser sonst ganz unlöslichen Substanzen besitzen, so fallen die eben erwähnten Schmieren beim Aufnehmen des Sulfierungsgemisches in Wasser nur teilweise aus, während ein nicht

unerheblicher Anteil in der wäßrigen Flüssigkeit gelöst bleibt, ebenso wie ein Teil des in der Reaktion nicht verbrauchten Naphthalins. Versetzt man die wäßrige, von allen Ausscheidungen vollkommen klar filtrierte Lösung einer solchen Sulfierungsmasse mit Wasser, so tritt alsbald wieder eine milchige Trübung auf, weil das Lösungsvermögen der Sulfosäuren für das Naphthalin und die Schmieren mit zunehmender Verdünnung der Lösung abnimmt.

Infolge dieser Verhältnisse ist die direkte Abscheidung der freien Naphthalinsulfosäuren aus den nach den üblichen Vorschriften hergestellten Sulfierungsgemischen eine unerfreuliche Aufgabe und meines Wissens bisher auch noch nie empfohlen worden. Bei der stets vorgenommenen Überführung in die Salze bereiten die eben erwähnten Schmieren geringere Unbequemlichkeiten, weil sie in den Lösungen der Salze weniger löslich sind und daher leichter beseitigt werden können. So weit daher bis jetzt die freien Säuren hergestellt worden sind, hat man stets den Umweg über die Blei- oder Bariumsalze eingeschlagen, welche durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zerlegt wurden.

Auch ich habe für meine Zwecke zunächst diesen Weg einschlagen zu müssen geglaubt, bin dabei aber wieder andren Schwierigkeiten begegnet. Diese bestanden darin, daß es ungemein schwierig ist, die beiden Isomeren in wirklich scharfer Weise in Form ihrer Salze von einander zu trennen.

Für die Aufarbeitung der bei niederen Temperaturen hergestellten Sulfierungen, in welchen die α -Säure überwiegt, sind die beiden von Merz angegebenen Methoden der Überführung in die Blei- oder Calciumsalze immer noch die allein angewandten. Die erstere gibt eine vollkommenere Trennung, aber sie ist, wie schon Merz gefunden hat, bei der Verarbeitung größerer Mengen infolge der Schwerlöslichkeit des Bleisalzes der β -Naphthalinsulfosäure sehr unbequem. Aus diesem Grunde gibt man dem Verfahren der »Auskalkung« fast immer den Vorzug, bei welchem allerdings die Trennung der beiden Isomeren eine recht unvollkommene ist, ganz abgesehen von dem weiteren Übelstande, daß die wäßrigen Lösungen der Calciumsalze beider Sulfosäuren ein enormes Lösungsvermögen für Gips besitzen, welcher somit als drittes Calciumsalz in das durch fraktionierte Krystallisation zu zerlegende Salzgemisch eintritt.

Daß aber selbst bei Benutzung der umständlicheren, aber genaueren Trennungsmethode durch die Bleisalze eine glatte Erreichung des erstrebten Zieles nicht gelingt, das läßt sich auf verschiedene Weise zeigen. Euwes, welcher zum Zwecke der Ausarbeitung seiner analytischen Methode beider Salze im Zustande vollkommener Reinheit

bedurfte, stellte sie nach den Vorschriften von Merz her und krystallisierte sie viermal um. Da die Löslichkeit des α -Salzes (4% bei 25°) das Zehnfache von derjenigen des β -Salzes (0.4% bei 25°) beträgt, so sollte man meinen, daß eine viermalige Krystallisation beider Salze, wie Euwes sie zunächst vornahm, zu reinen Präparaten führen müßte. Als sie aber nach dem in neuerer Zeit häufig angewandten Verfahren der wiederholten Löslichkeitsbestimmung an einer und derselben Probe untersucht wurden, erwiesen sie sich als noch nicht einheitlich. Es waren noch sieben RekrySTALLISATIONEN des α -Salzes und sechs des β -Salzes erforderlich, um einheitliche Produkte zu erzielen!

Merz, welcher sich bei seiner ersten Arbeit der Bleisalze zur Trennung der beiden Isomeren bediente, hat diese offenbar nicht im Zustande vollkommener Reinheit in Händen gehabt. Es ergibt sich dies aus seiner Beschreibung des Bleisalzes der β -Säure. Schon die Schilderung der Krystallform ist für reines Salz nicht zutreffend, besonders bedenklich aber sind die Angaben über den Krystallwassergehalt des Salzes, welcher als »wechselnd« bezeichnet wird. Die meisten Bestimmungen hätten $\frac{1}{3}$ Mol. Krystallwasser ergeben. Da nun wirklich reines β -naphthalinsulfosaures Blei nach meinen Erfahrungen stets 1 Mol. Krystallwasser enthält, so deutet die gefundene zu hohe Zahl auf eine Verunreinigung mit dem 3 Mol. Wasser enthaltenden α -Salz. Auch die von Merz gefundene Zahl für die Löslichkeit seines β -naphthalinsulfosauren Bleis ist viel höher, als die von Euwes festgestellte von 0.4%.

Für die Verarbeitung von Sulfierungen, welche bei hoher Temperatur hergestellt wurden, ist das Bleiverfahren ganz unbrauchbar und auch die Auskalkung versagt, weil bei den großen Mengen, in welchen hier das schwer lösliche Calciumsalz der β -Säure auftritt, die anzuwendenden Wassermengen so groß sind, daß auch der gesamte Gips mitgelöst wird. Man arbeitet daher hier fast immer nach einem der Technik entlehnten Verfahren, bei welchem das Sulfierungsgemisch in Kochsalzlösung eingetragen wird. Das Natriumsalz der β -Säure, welches in reinem Wasser ziemlich leicht, in Kochsalzlösung aber nahezu unlöslich ist, scheidet sich recht vollständig aus, während dasjenige der α -Säure (und etwa mitgebildeter Disulfosäuren) in die Mutterlaugen übergeht, welche nicht verarbeitet, sondern beseitigt werden. Das gewonnene β -naphthalinsulfosaure Natrium kann durch Krystallisation aus Wasser schön weiß erhalten werden; es ist aber nie ganz frei von α -Salz, sondern enthält meist etwa 4—5% davon, welche ihm hartnäckig anhaften. Da dieses Salz das Rohmaterial der in so großartigem Maße betriebenen Fabrikation von β -Naphthol ist, so erklärt sich die Tatsache, daß fast alles im Handel vorkommende

β -Naphthol gewisse Mengen des α -Isomeren enthält, welche freilich für die meisten technischen Verwendungen dieses wichtigen Zwischenproduktes der Farbenindustrie unschädlich sind.

Da es sich für mich, wie bereits erwähnt, darum handelte, größere Mengen reiner freier β -Naphthalinsulfosäure herzustellen, wozu ich bei einigen Vorversuchen die Zersetzung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure benutzt hatte, so sah ich mich durch die vorstehend dargelegten Schwierigkeiten veranlaßt, die bisher bekannten Darstellungs- und Reinigungs-Verfahren in einer für meine Zwecke passenden Weise abzuändern. In der nachstehenden Mitteilung der dabei erzielten Resultate möchte ich mich für heute auf die β -Säure beschränken, indem ich mir vorbehalte, auf die α -Verbindung in einer späteren Mitteilung zurückzukommen.

Überblickt man die bisher veröffentlichten und oben kurz zusammengefaßten Vorschriften für die Sulfierung des Naphthalins bei höherer Temperatur, so erkennt man, daß es sich immer um einen, in zwei getrennten Phasen verlaufenden Prozeß handelt.

In der ersten Phase des Prozesses findet die direkte Sulfierung des Kohlenwasserstoffes durch die mit ihm vermischte Schwefelsäure statt. Da die Ingredienzien gewöhnlich in der Kälte mit einander vermischt werden, so wird sich ziemlich viel α -Naphthalinsulfosäure bilden, deren Umwandlung in das β -Isomere der zweiten, aus andauerndem Erhitzen des Gemisches auf Temperaturen von 160—180° bestehenden Phase überlassen wird. Da in dieser die Hydrolyse der zunächst entstandenen α -Säure eine wichtige Rolle spielt, diese aber durch die durch das Reaktionswasser der ersten Sulfierung verdünnte überschüssige Schwefelsäure stattfinden soll, so darf man von vornherein nicht zu viel Schwefelsäure verwenden, weil eine konzentriertere Säure eine geringere hydrolytische Wirkung ausübt. Auch wäre die Gegenwart von allzuviel Schwefelsäure unbequem bei der nachträglichen Aufarbeitung der Schmelze mit Hilfe des oben beschriebenen Kochsalz-Verfahrens. In allen Vorschriften wird daher die Menge der Schwefelsäure auf 80 oder 100 bis höchstens 110% des angewandten Naphthalins bemessen.

Es schien mir nun die Möglichkeit vorzuliegen, den ganzen Vorgang der Sulfierung des Naphthalins einfacher und übersichtlicher zu gestalten, wenn man sich auf die erste Phase beschränken und die zweite ausschalten könnte. In der Tat konnte auf diese Weise ein sehr bequemes, einfaches und glattes Verfahren geschaffen werden, welches sich vorzüglich bewährt hat¹⁾ und namentlich den großen Vorzug besitzt, die oben erwähnten Nebenreaktionen fast vollständig

¹⁾ Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

zu vermeiden. Nur die Entstehung der Dinaphthylsulfone läßt sich nicht ganz verhindern, bleibt aber auf ein Minimum beschränkt. Andererseits ist man in der Bemessung der anzuwendenden Menge Schwefelsäure durch keinerlei Rücksichtnahme auf ihre in der zweiten Phase eintretende hydrolytische Wirkung gebunden, sondern kann diejenige Menge anwenden, welche ausreicht, um das gesamte in Arbeit genommene Naphthalin in die Sulfosäuren überzuführen, so daß eine Wiedergewinnung unverbrauchten Naphthalins unnötig wird. Das Mengenverhältnis von Naphthalin zu Schwefelsäure (66-grädige von 93.7 % Gehalt an H_2SO_4), welches diese Bedingungen erfüllt, beträgt nach meinen Erfahrungen 250 Gew.-Tle. C_{10}H_8 auf 400 Gew.-Tle. H_2SO_4 , also 160 % des angewandten Naphthalins. Beide Ingredienzien sollten im Zustande möglicher Reinheit verwendet werden, da sich sowohl der Gehalt des rohen Naphthalins an Cumaron usw. als auch der Arsengehalt der gewöhnlichen rohen Schwefelsäure als störend erwiesen hat.

Wenn man nun den ganzen Sulfierungsvorgang auf die primäre Wirkung der Säure auf den Kohlenwasserstoff beschränken will, so wird es natürlich notwendig, der starken Abhängigkeit dieses Prozesses von der Temperatur Rechnung zu tragen, indem man die Ingredienzien nicht in der Kälte, sondern sogleich bei der für die Bildung eines Maximums an β -Sulfosäure günstigsten Temperatur auf einander einwirken läßt. Dieses Optimum liegt bei 160°. Viele Versuche haben mir gezeigt, daß eine Überschreitung dieser Grenze das Mengenverhältnis beider Isomeren nicht mehr zugunsten der β -Verbindung verschiebt, wohl aber die unerwünschte Bildung von Dinaphthylsulfonen begünstigt.

Für die Durchführung des Verfahrens im Laboratorium verwendet man einen weit- und kurzhalsigen Kolben, dessen Verschlußkork mit einem raschlaufenden Rührer¹⁾, Thermometer, Zufluß-Trichterrohr und einem kurzen Ableitungsrohr ausgestattet ist. Das letztere dient lediglich für den Druck-Ausgleich, ein Entweichen von Dämpfen, welche zu verdichten wären, findet nicht statt.

¹⁾ Der von mir vor vielen Jahren (B. 26, 1696 [1893]) beschriebene und in Laboratorien oft benutzte Zentrifugalrührer hat den Fehler, daß der als Achse dienende Glasstab sich in dem zu seiner Führung benutzten Glasrohr festschleift und dann abbrechen kann. Man kann diesen Fehler leicht beseitigen, wenn man das Glasrohr etwas weiter wählt und den Stab mit einer dichten Spirale aus dünnem Aluminiumdraht umwickelt. Das weiche Aluminium wirkt ähnlich wie das Lagermetall einer eisernen Maschinenachse und hält zugleich zwischen den Windungen der Spirale das als Schmiermittel eingetropfte Öl fest.

Das in den Kolben gebrachte Naphthalin wird über freier Flamme geschmolzen und erhitzt, bis das Thermometer die Temperatur von 160° anzeigt. Nun wird das Rührwerk in Gang gesetzt und die nicht vorgewärmte Schwefelsäure so langsam durch das Trichterrohr eingeführt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches konstant auf 160° erhalten bleibt, was durch passende Regulierung der Heizflamme sehr leicht zu erreichen ist. Bei der Verarbeitung von 250 g Naphthalin läßt sich das Eintragen der Säure bequem in 15 Minuten zu Ende führen. Da die Schwefelsäure im Momente der Vermischung mit dem Naphthalin reagiert, so ist in der genannten kurzen Zeit auch die ganze Sulfierung beendet, und man kann höchstens zu größerer Sicherheit die Erwärmung noch etwa 5 Minuten länger fortsetzen. Während der Vermischung beobachtet man zunächst eine Trübung, später verschwindet diese, und das fertige Reaktionsprodukt bildet eine klare, hell-rötlich-braune Flüssigkeit. Sie wird alsbald in 2 l kaltes Wasser eingetragen, wobei sich eine grau opalisierende Flüssigkeit bildet.

Die Opaleszenz wird bewirkt durch die beginnende Ausscheidung der Dinaphthylsulfone, unter denen das β,β -Derivat bei weitem überwiegt. Da sie in der wäßrigen Lösung der Sulfosäuren löslich sind, so nimmt ihre vollständige Ausscheidung in krystallinischer, filtrierbarer Form etwa 24 Stunden in Anspruch. Eine geringe Menge bleibt gelöst und kann mit Hilfe von Benzol ausgeschüttelt werden, doch ist dies bei dem sogleich zu beschreibenden Verfahren der Aufarbeitung nicht unbedingt notwendig. Schüttelt man mit Benzol aus, so bleibt auch von diesem eine erhebliche Menge gelöst und muß durch Erhitzen der Lösung abgetrieben werden. Die Menge der gebildeten Sulfone beträgt kaum 1% des angewandten Naphthalins, höchstens 2 g aus 250 g Naphthalin.

Für die Aufarbeitung der klar filtrierten Flüssigkeit nach dem oben beschriebenen Kochsalz-Verfahren wäre die Menge der überschüssig angewandten Schwefelsäure noch nicht zu groß. Aber es ist unter allen Umständen, auch wenn schließlich die Salze der β -Naphthalinsulfosäuren dargestellt werden sollen, weit zweckmäßiger, das nachstehend beschriebene Verfahren zu verwenden, welches die freie β -Naphthalinsulfosäure im Zustande der Reinheit, ganz frei von dem Isomeren liefert. Dieses Verfahren gründet sich auf eine Beobachtung, welche ich bei der Beschäftigung mit der aus dem Bariumsalz isolierten Säure gemacht habe.

Die β -Naphthalinsulfosäure ist nämlich nicht nur, wie dies ja für viele Sulfosäuren bekannt ist, in verdünnter Schwefelsäure weniger löslich als in reinem Wasser, sondern sie ist ganz außerordentlich

empfindlich für die »aussalzende« Wirkung einiger anderen Säuren, unter welchen Salzsäure, Phosphorsäure, α -Naphthalinsulfosäure und die Naphthalindisulfosäuren die wichtigsten sind. Während sie von reinem Wasser weniger als die Hälfte ihres Gewichts zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gebraucht, ist sie z. B. in 10-proz. Salzsäure fast vollständig unlöslich und scheidet sich aus einer warm bereiteten derartigen Lösung bei 10° nahezu quantitativ aus. Der Grund für diese merkwürdige Erscheinung liegt darin, daß die β -Naphthalinsulfosäure durch die genannten Säuren zur Bildung eines schön krystallisierenden, bisher unbekannt gebliebenen Trihydrats, $C_{10}H_7 \cdot SO_3H + 3H_2O$, veranlaßt wird. In wäßrigen Lösungen existiert dieses Hydrat bloß bei Temperaturen unter 70°. Versetzt man daher heiße Lösungen der Säure mit einer der genannten Säuren, so erstarren sie beim Erkalten zu einem Krystallbrei des genannten Hydrates.

Bei der oben erwähnten wäßrigen Lösung der Roh-Sulfierungsmasse ist nun irgend ein derartiger Zusatz unnötig, denn sie enthält bereits in der als Nebenprodukt entstandenen α -Naphthalinsulfosäure das erforderliche aussalzende Agens. Es ist lediglich erforderlich, die Lösung bis zu derjenigen Konzentration einzudampfen, bei welcher seine Wirkung vollständig zur Geltung kommt. Diese Konzentration wird erreicht, wenn man die Flüssigkeit in einer offenen Porzellanschale unter lebhaftem Sieden so weit eindampft, daß ein eintauchendes Thermometer die Temperatur 115° anzeigt. Das Gewicht der Flüssigkeit beträgt dann etwa 925 g. Man deckt zu und läßt erkalten, wobei die Flüssigkeit zu einem Kuchen atlasglänzender, hellgrauer Krystalle des Trihydrates erstarrt.

Selbstverständlich ist das beschriebene Verfahren einiger Abänderungen fähig. So kann man sich z. B. das Abdampfen ersparen, wenn man auf die Beseitigung der Sulfone verzichten will, was immer dann der Fall sein wird, wenn man die Säure schließlich in eines ihrer Salze überführen will. Man trägt dann die Rohsulfierung in bloß 300 ccm Wasser ein, wobei dieselbe Konzentration herauskommt, wie bei der Eindampfung. Ferner ist hier der Ort, darauf hinzuweisen, daß nur dann die α -Naphthalinsulfosäure das aussalzende Agens bildet, wenn bei der Sulfierung das Erhitzen wenige Minuten nach Beendigung des Eintragens der Schwefelsäure unterbrochen wird. Geschieht dies nicht, so wirkt die Schwefelsäure weiter sulfierend und zwar ausschließlich auf die entstandene α -Säure, indem dieselbe in Naphthalin-1.6-disulfosäure verwandelt wird. Ich habe mich überzeugt, daß bei nur halbstündigem Weitererhitzen der Schmelze schon etwa 50 % der vorhandenen α -Säure in die genannte Disulfo-

säure übergeführt sind, während die β -Naphthalinsulfosäure bei so kurzem Erhitzen noch kaum angegriffen wird. Auf die Verarbeitung der Schmelze haben diese Verhältnisse keinen Einfluß, denn die Disulfosäure wirkt in derselben Weise aussalzend auf die β -Monosulfosäure, wie die α -Verbindung.

Was die Mengenverhältnisse anbetrifft, in welchen die beiden Monosulfosäuren bei der direkten Sulfierung entstehen, so betragen sie bei strenger Innehaltung der Temperatur von 165° 85 % der β - auf 15 % der α -Verbindung. Von den 85 % der β -Monosulfosäure werden mindestens 80 in Form des Trihydrates beim Erkalten der eingedampften Rohlösung erhalten und höchstens 5 % bleiben in der Mutterlauge gelöst. Aber selbst diese geringe Menge kann noch sehr heruntergedrückt werden, wenn man die Krystallisation bei ziemlich niedriger Temperatur, etwa $8-10^{\circ}$ sich vollziehen läßt. Vergleicht man diese Zahlen, welche das Ergebnis vieler Versuche sind, mit den Ausbeutebestimmungen des alten, auf den Umlagerungsvorgängen fußenden Verfahrens, so erkennt man, daß dieses letztere nicht einmal durch bessere Ausbeuten an β -Verbindung die ihm anhaftenden und weiter oben aufgezählten Nachteile gutmacht. Denn Merz und Weith erhielten bei der Aufarbeitung einer bei $160-170^{\circ}$ hergestellten Schmelze 75 % β -Bleisalz und 25 % Mutterlaugen-Rückstände¹⁾, welche letztere noch etwas β -Salz enthalten haben mögen, und Euwes fand²⁾ bei der quantitativen Analyse einer 8 Stunden auf 161° erhitzten Sulfierung 18.4 % α - neben 81.6 % β -Verbindung. Diese Ergebnisse sind nicht einmal überraschend, denn bei 160° liegt, wie schon Euwes gefunden hat, derjenige Punkt, bei welchem die Bildung und der Zerfall beider isomeren Säuren sich das Gleichgewicht halten, so daß von beliebig langem Erhitzen gerade auf diese Temperatur eine Verschiebung des Mengenverhältnisses nicht erwartet werden kann. Wohl aber gehen die begleitenden Nebenreaktionen fortwährend weiter und machen das entstehende Säuregemisch immer reicher an den schwer zu beseitigenden Schmierern.

Für die Trennung des Trihydrates von der Mutterlauge ist die stark saure Beschaffenheit dieser letzteren ein Übelstand, die ausgezeichnete Krystallform der Ausscheidung aber ein großer Vorteil. Man zerdrückt den Krystallkuchen zu einem dicken Brei, der sich nun leicht filtrieren läßt. Verfügt man über eine schnelllaufende Zentrifuge mit einem Korb aus Rein-Nickel, welches von Säuren nicht angegriffen wird, so läßt sich die Filtration in wenigen Minuten bewerkstelligen. Langsamer, aber ebensogut wirkt ein Pukall-Filter

¹⁾ B. 3, 195 [1870].

²⁾ R. 28, 315 [1909].

aus der neuen, stark porösen Masse der Kgl. Porzellanmanufaktur. Papierfilter sind zu vermeiden, da sie durch die Naphthalinsulfosäuren in gallertig aufgequollene Hydrocellulose verwandelt werden. Nach dem Zentrifugieren sowohl wie nach dem Absaugen mit dem Pukall-Filter müssen die gewonnenen Krystalle auf einer gegen Säure widerstandsfähigen Presse¹⁾ scharf abgepreßt werden, wobei man Preßtücher aus roher, ungebleichter Baumwolle verwendet.

Die bei der Filtration und Pressung gewonnene Mutterlauge enthält die überflüssig angewandte Schwefelsäure und, wenn bei der Sulfurierung das Erhitzen sogleich nach Beendigung des Zulaufs der Schwefelsäure abgebrochen wurde, nur noch die beiden Monosulfosäuren. Ihr Verhältnis wurde in einem Falle nach der Methode von Euwes festgestellt und dabei 91 % der α - zu 9 % der β -Säure gefunden. Man kann natürlich solche Laugen weiterverarbeiten, doch wird man, wenn es sich darum handelt, das α -Isomere herzustellen, gewöhnlich wohl vorziehen, von einem geeigneten frischen Ansatz auszugehen. Der reichliche Gehalt dieser Lauge an α -Monosulfosäure ist insofern von Bedeutung, als durch ihn die Lauge immer noch das große Lösungsvermögen dieser Säuren für die Dinaphthylsulfone und sonstige Verunreinigungen besitzt und daher die letzten Reste derselben mit sich fortnimmt, wie man deutlich sehen kann, wenn man diese Mutterlaugen mit Wasser verdünnt. Es stellt sich dann sofort eine Trübung ein.

Die abgepreßte β -Naphthalinsulfosäure ist schon sehr rein. Doch empfiehlt es sich, sie nochmals umzukrystallisieren. Es geschieht dies unter Benutzung der aussalzenden Wirkung der Salzsäure. Man löst 600 g der abgepreßten Säure in 300 ccm warmem Wasser, filtriert durch ein Faltenfilter und versetzt die auf mindestens 70° erhitzte sirupöse, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit 100 ccm Salzsäure $D = 1.19$. Man läßt in einer Porzellanschale langsam erkalten und bekommt nun abermals einen Block atlasglänzender Krystalle des Trihydrats von schneeweißer Farbe, welcher in genau derselben Weise aufgearbeitet wird, wie es für die Rohsäure beschrieben wurde.

Die Preßkuchen der reinen Säure lassen sich leicht zu losen Krystallen von schneeweißer Farbe und großem Glanz zerdrücken, welche man an freier Luft trocknet, wobei die in geringer Menge eingeschlossene Salzsäure, wenn auch freilich recht langsam, verfliegt. Viel rascher vollzieht sich dieser Prozeß, wenn man die lockeren Krystalle in einem Vakuum über einer mit konzentrierter Natronlauge beschickten Schale ausbreitet. Dagegen darf man sie nicht in

¹⁾ Diese in diesen B. 26, 1695 [1893] beschriebene Presse hat sich für das Abpressen der Säure ganz vorzüglich bewährt.

luftefüllte oder auch evakuierte, mit Schwefelsäure oder Chlorcalcium beschickte Exsiccatoren bringen, da sie in solchen die sogleich zu besprechende Veränderung erleiden.

Die Mutterlaugen der rekrystallisierten Säure enthalten den größten Teil der zugesetzten Salzsäure, die letzten Mengen der α -Säure oder 1.6-Disulfosäure, welche dem Rohprodukt noch anhafteten und eine gewisse Menge β -Säure, welche man durch Zusatz von mehr Salzsäure abscheiden und einer neuen Rekrystallisation zugeben kann. Die oben angegebenen Mengenverhältnisse sind so gewählt, daß die Salzsäure zur vollständigen Ausfällung kaum hinreicht, weil es zweckmäßig ist, möglichst wenig Salzsäure in dem Preßkuchen zurückzuhalten. Hat man einen Eisschrank zur Verfügung, so gelingt auch bei diesen Verhältnissen die fast restlose Abscheidung des krystallisierten Trihydrats.

Das so gewonnene Trihydrat der β -Naphthalinsulfosäure ist nach Beendigung des Trocknens chlorfrei, schmilzt bei 83° und ist vollkommen rein, insbesondere frei von jeder Spur des α -Isomeren, was man leicht schon bei der Überführung in die Salze an ihrer Krystallisationsfähigkeit erkennt, welche weit größer ist, als bei der nach dem Kochsalzverfahren in Form des Natriumsalzes abgeschiedenen Säure, welche stets noch mit der α -Säure verunreinigt ist.

Von den Salzen der β -Naphthalinsulfosäure wird weiter unten noch die Rede sein. Zunächst möchte ich mir erlauben, auf die freie Säure etwas näher einzugehen.

Auch hier muß ich damit beginnen, auf einen Fehler aufmerksam zu machen, der sich aus mir unbekannter Quelle in die Literatur eingeschlichen hat. Trotz der weiter oben zitierten Angaben von Berzelius, welche von Merz ausdrücklich bestätigt worden sind, fahren einige unserer neuesten und besten Lehrbücher¹⁾ fort, die freien Naphthalinsulfosäuren als »zerfließliche« Substanzen zu bezeichnen. Außer Berzelius und Merz haben noch Euwes und F. Krafft und A. Roos²⁾ die freie β -Naphthalinsulfosäure in Händen gehabt, ohne daß ihnen eine Zerfließlichkeit derselben aufgefallen wäre. Krafft und Roos, welche die Säure unerwartet bei der Zersetzung von β -Naphthalinsulfochlorid mit Äthyl- und Methylalkohol im Einschlußrohr bei höherer Temperatur erhielten, haben sie analysiert und nach der Formel $C_{10}H_7 \cdot SO_3H + H_2O$ zusammengesetzt gefunden. Zu demselben Resultat kam Euwes. Beide haben übereinstimmend den Schmelzpunkt ihrer Präparate zu 124° ermittelt. Beide haben es

¹⁾ Vergl. z. B. V. v. Richter, 11. Aufl. Bd. II, 635; Bernthsen, 12. Aufl. 542.

²⁾ B. 26, 2823 [1893].

also mit einem Produkt zu tun gehabt, welches von dem von mir dargestellten, bei 83° schmelzenden Trihydrat verschieden ist. Es ist aber sehr leicht, dieses letztere in das Monohydrat vom Schmp. 124° umzuwandeln. Es genügt zu diesem Zweck, das Trihydrat kurze Zeit, 12–24 Stunden, in einem mit Schwefelsäure oder Chlorcalcium beschickten Vakuum-Exsiccator verweilen zu lassen. Die Krystalle werden dann glanzlos und ihr Schmelzpunkt erhöht sich auf 124° ; bei der Analyse werden dann genau die von dem Monohydrat geforderten Zahlen erhalten. Läßt man ein so behandeltes Präparat einige Zeit an freier Luft stehen, so sinkt sein Schmelzpunkt wieder auf 83° , und seine Zusammensetzung wird wieder die des Trihydrats. Die Entwässerung des Trihydrats vollzieht sich auch in luftgefüllten Exsiccatoren, doch braucht sie in solchen sehr lange Zeit, bei größeren Präparaten Wochen und Monate. Diese Vorgänge bilden den Grund, weshalb man das Trihydrat nach seiner Herstellung nicht im Exsiccator trocknen darf. Dagegen ist die Dampfspannung konzentrierter Natronlauge vollkommen ausreichend, um selbst im Vakuum jede Abspaltung von Wasser zu verhindern. Auch habe ich in freier Luft selbst in der heißesten Sommerzeit nie eine Wasserabspaltung wahrgenommen.

Krafft und Roos und später Euwes haben ihre Präparate jedenfalls, wie man ja meist zu tun pflegt, im Vakuum-Exsiccator getrocknet und aufbewahrt, ehe sie sie näher untersuchten, infolgedessen sind sie der unter anderen Verhältnissen weitaus beständigsten, im vollkommen trocknen Raum aber nicht existenzfähigen Modifikation der Säure, dem Trihydrat, nicht begegnet. Welche Form Berzelius und Merz in Händen gehabt haben, kann heute wohl nicht mehr entschieden werden. Sie erhielten ihre Präparate durch Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff entbleiten Lösung des Bleisalzes. Wenn dies auf dem Wasserbade geschah, so werden wohl auch sie das Monohydrat erhalten haben, da das Trihydrat bei Temperaturen über 70° nicht mehr existenzfähig ist.

Wie man sieht, sind von den drei im Trihydrat enthaltenen Molekülen Wasser zwei äußerst locker gebunden. Dies läßt sich noch auf andere Weise zeigen. Übergießt man eine gewisse Menge der Krystalle des Trihydrats mit wenig Äther, so lösen sie sich zwar nicht, aber sie schmelzen langsam zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit. Dies läßt sich nur so erklären, daß der Äther die beiden labilen Moleküle Krystallwasser abspaltet, welche nun das entstandene Monohydrat lösen. Läßt man ein solches Gemisch an offener Luft stehen, so verflüchtigt sich der Äther sehr langsam und der Rückstand erstarrt wieder krystallinisch.

Gegen manche andere organische Solvenzien zeigt sich dagegen das Trihydrat als äußerst beständig. Aus mit Wasser verflüssigtem Phenol, aus 80-prozentiger Ameisensäure (die doch wasserentziehend wirken könnte) und namentlich aus fast allen Alkylestern der Fettsäurereihe, selbst den hochsiedenden, krystallisiert das Trihydrat aus heißereiteter Lösung unverändert und meist in sehr schönen Krystallen aus, welche indessen stets eine gewisse Menge des Lösungsmittels hartnäckig zurückhalten.

Ganz anders, als die beiden labilen Wassermoleküle des Trihydrats verhält sich das dritte Molekül, welches schon Krafft und Roos sowie Euwes in dem von ihnen analysierten Monohydrat gefunden haben. Dieses wird so fest gehalten, daß alle die genannten Forscher sich vergeblich bemüht haben, es auszutreiben, um so zu der wasserfreien Säure zu gelangen. Euwes erhitzte sein Produkt neun Stunden lang auf 90° in einem partiellen Vakuum und fand dann immer noch 3%, also über $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser in demselben. Krafft und Roos erhitzten noch länger ebenfalls im Vakuum und erhielten dabei zwar annähernd die richtigen Gewichtsverluste, aber ein Produkt, welches nach dem gefundenen Schmelzpunkt doch wohl noch nicht ganz wasserfrei gewesen ist. Diesen Schmelzpunkt bestimmten sie zu $100\text{--}102^{\circ}$. Euwes meint, daß ihr Präparat nicht die wasserfreie Säure gewesen sein kann, denn es sei undenkbar, daß diese niedriger schmelze als ihr Hydrat, eine Ansicht, welche sich wohl nicht aufrecht erhalten läßt.

Mir gelang die Entwässerung, als ich das Monohydrat in einem durch den Dampf siedenden Toluols geheizten Apparat erhitzte, welcher gleichzeitig von einem langsamen Strom getrockneter Luft durchstrichen wurde. Man kann beobachten, wie das Monohydrat allmählich erweicht und zusammensintert, bis es schließlich zu einem klaren farblosen Öl schmilzt, welches beim Erkalten zu strahligen Krystallen erstarrt. Der Gewichtsverlust war dabei genau der theoretisch berechnete (ber. 7.97%, gef. 7.96 und 7.91%).

Die so erhaltene β -Naphthalinsulfosäure, $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$, ist eine enorm hygroskopische (aber nicht zerfließliche) Substanz. Beim Stehen an offener Luft absorbiert sie gierig Wasser aus derselben. schwillt auf und zerklüftet sich in ähnlicher Weise wie Ätzkalk es tut und zerfällt schließlich in ein krystallinisches Pulver von Trihydrat.

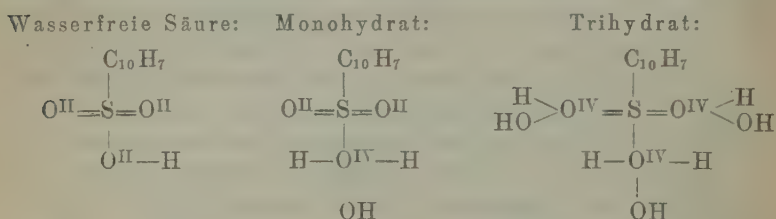
Die wasserfreie Säure ist sehr löslich in Benzol und Toluol und anderen Solvenzien, in welchen die Hydrate sich absolut nicht lösen. Aber die Hoffnung, die wasserfreie Säure aus Benzol umkrystallisieren zu können, schlug fehl. Es werden zwar aus solchen Lösungen mit

Leichtigkeit Krystalle erhalten, aber diese bestehen stets aus Gemischen von Mono- und Trihydrat, welche durch Wasseranziehung entstanden sind und variable Schmelzpunkte zeigen. Auch an der frisch entwässerten Säure läßt sich der Schmelzpunkt in der gewöhnlichen Weise nicht bestimmen, denn die Zeit, welche erforderlich ist, um ein Splitterchen der erstarrten Säure in ein Schmelzpunktröhrchen zu übertragen, genügt vollständig zur Anziehung einer geringen Menge Wasser und einer damit verbundenen Änderung des Schmelzpunktes. Die Bestimmung dieses letzteren gelang schließlich in der Weise, daß geringe Mengen des Monohydrats in Röhrchen eingebracht wurden, welche an einem Ende zu kleinen Kügelchen aufgeblasen waren. Diese wurden im Toluol-Apparat erhitzt, während gleichzeitig durch eine Capillare ein Strom trockner Luft durchgeleitet wurde. Nach etwa einer Stunde wurde die Tröcknung unterbrochen und das Röhrchen sofort zugeschmolzen. Das in der kleinen Glaskugel gebildete Öltröpfchen erstarrte krystallinisch, und nun konnte sein Schmelzpunkt in gewohnter Weise wiederholt bestimmt werden. Auf solche Weise konnte in vielen Versuchen der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure als konstant bei $90.5-91^{\circ}$ liegend gefunden werden. Er liegt also um volle 34° unter demjenigen des Monohydrats.

Erhitzt man die wasserfreie Säure in dem zu ihrer Herstellung benutzten, aber nunmehr durch siedendes Anilin geheizten Apparat, so erleidet sie abermals einen Gewichtsverlust, ohne daß es möglich wäre, ein Entweichen von Naphthalindampf zu beobachten. Der Verlust entspricht abermals der für 1 Mol H_2O berechneten Menge. Die Säure verwandelt sich dabei in eine feste glasartige Masse, welche beim Übergießen mit Wasser porzellanartig weiß wird und sich schließlich zu einer milchartigen Flüssigkeit löst. Unter dem Mikroskop erkennt man zahllose Kügelchen. Es gelang, die Substanz abzufiltrieren und aus Alkohol umzulösen. Dabei wird sie wieder in der Form durchsichtiger Kügelchen erhalten. Ich habe den Gegenstand vorläufig nicht weiter verfolgt und erwähne diese nicht abgeschlossenen Versuche bloß als Beleg für meine weiter oben geäußerte Ansicht, daß die β -Naphthalinsulfosäure befähigt ist, durch bloße Wasserspaltung beim Erhitzen in wasserunlösliche harzartige Produkte überzugehen. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß auch diese Produkte in den Schmieren enthalten sind, welche bei dem bisher üblichen langen Erhitzen von Naphthalinsulfierungen gebildet werden.

Es ist begreiflich, daß die vorstehend geschilderten eigenartigen Wässerungsverhältnisse der β -Naphthalinsulfosäure die alte und noch immer nicht endgültig und erschöpfend beantwortete Frage nach der Art und Weise der Bindung des Krystallwassers in chemischen Ver-

bindungen wachrufen. Beim Nachdenken über diesen Gegenstand ist es mir gelungen, Formelbilder zu finden, welche wenigstens den Vorteil haben, die verschiedenen Arten, in welchen die Wassermoleküle in den Hydraten der β -Naphthalinsulfosäure gebunden sein müssen, anschaulich zu machen. Diese Formeln ergeben sich mit überraschender Leichtigkeit, wenn man annimmt, daß der an den sechswertigen Schwefel der Sulfogruppe gebundene Sauerstoff von dem ihm so nahe verwandten Element mit einer Neigung zur Polyvalenz gewissermaßen »angesteckt« werden und in den vierwertigen Zustand übergehen kann, den wir ihm ja neuerdings auch in manchen anderen Verbindungsformen zuschreiben. Durch Vermittlung der so gewonnenen Valenzen würde dann die Bindung der Moleküle des Hydratwassers erfolgen. So ergeben sich die nachstehenden Strukturformeln:



Die Verschiedenartigkeit in den Bindungsverhältnissen der drei Sauerstoffatome und die Gleichartigkeit von zweien derselben unter sich ergibt sich aus den Formeln so deutlich, daß eine Diskussion derselben kaum erforderlich erscheint.

Nachdem ich durch die vorstehend beschriebenen Versuche in den Besitz weit größerer Mengen der reinen freien β -Naphthalinsulfosäure gelangt war, als ich für den ursprünglichen Zweck, zu dem diese Arbeiten unternommen wurden, gebrauchte, erschien es mir angezeigt, auch die etwas spärlichen Arbeiten der Literatur über die Salze dieser Säure etwas zu vervollständigen. Wir sind in dieser Hinsicht fast ganz auf das angewiesen, was Merz in seiner ersten Abhandlung gegeben hat, wobei es aber, wie ich bereits hervorgehoben habe, feststeht, daß das von Merz gewonnene Bleisalz, aus welchem er die übrigen Salze darstellte, noch recht stark mit dem Bleisalz der α -Säure verunreinigt war. Euwes hat dann beide Bleisalze im Zustande einwandfreier Reinheit in Händen gehabt, aber lediglich zur Ausarbeitung seiner schönen Methode zur Analyse von Gemischen beider Säuren benutzt. Merz hat sich auf die Herstellung des Barium-, Calcium- und Kaliumsalzes beschränkt. Das von der Industrie alljährlich in Tausenden von Tonnen hergestellte Natriumsalz war in

der Literatur unerwähnt, bis im Jahre 1906 Emil Fischer, welcher die Säure bei anderen Arbeiten mit Vorteil verwendet hatte, eine Notiz darüber veröffentlichte¹⁾.

Von den zahlreichen Salzen der β -Naphthalinsulfosäure, welche ich im Verlaufe dieser Arbeit hergestellt habe, möchte ich nur eine kleine Auswahl von solchen besprechen, welche mir aus irgend welchen Gründen beachtenswert erscheinen. Die Analysen und Löslichkeitsbestimmungen dieser Salze sind in dem weiter unten folgenden Abschnitt »Experimentelles und Analytisches« gegeben.

Die Darstellung fast aller Salze erfolgt, wenn man über die reine freie Säure verfügt, am besten durch Lösung der entsprechenden Hydroxyde oder Carbonate in der wäßrigen Lösung der Säure. Die Salze sind fast alle genügend schwerlöslich, um aus der wäßrigen Lösung leicht gewonnen werden zu können, und ihre Krystallisationsfähigkeit ist eine ganz außerordentliche. Selbst solche Metalloxyde, welche, wie z. B. die Tonerde, notorisch Salze von geringer Krystallisationsfähigkeit geben, liefern mit der Naphthalinsulfosäure prachtvoll krystallisierende Salze. Diese Salze sind fast immer normal zusammengesetzt, basische Salze sind eine seltene Ausnahme. Die Salze scheinen häufig isomorph zu sein, wenigstens haben ihre Krystalle fast immer die Form viereckiger Täfelchen mit abgeschrägten Ecken. Bei dem Ammoniumsalz konnten genaue Krystallmessungen vorgenommen werden, welche es als dem monoklin-prismatischen System angehörig erkennen ließen. Bei allen Salzen bewirkt die Beimengung selbst geringer Mengen der α -Verbindung zwar keine Verringerung der Krystallisationsfähigkeit, aber sie macht die Krystalle klein und unansehnlich.

Von allen Salzen der β -Naphthalinsulfosäure besitzt das bisher unbekannt gebliebene Ammoniumsalz die günstigsten Eigenschaften für die Verwendung zu Wechselzersetzungen u. dergl. Es löst sich in seinem eigenen Gewicht siedenden Wassers und in 7 Tln. Wasser bei 25°. Es ist, ebenso wie das Natriumsalz, krystallwasserfrei, vollkommen luftbeständig und nicht hygroskopisch, läßt sich ohne Gewichtsveränderung bis auf 200° erhitzen, hat keine Neigung zu Übersättigungserscheinungen und krystallisiert in prachtvollen großen Tafeln.

Das Kaliumsalz krystallisiert, wie auch schon Merz gefunden hat, mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Es scheidet sich in großen Krystallen aus, welche aber beim Trocknen ohne Wasserverlust in kleine Kryställchen zerfallen.

¹⁾ B. 39, 4144 [1906].

Das Silbersalz bildet nur wenig lichtempfindliche, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem weniger lösliche, glasklare, biegsame Täfelchen von so hohem Glanz, daß sie in größerer Menge auf einander liegend wie poliertes Silbermetall aussehen. Es ist wasserfrei, ohne Zersetzung schmelzbar. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wird es unter Entwicklung von Naphthalindämpfen schwarz und bläht sich auf. Der entstandene Schwamm entzündet sich und verglimmt unter Zurücklassung eines voluminösen, schneeweißen Schwammes von metallischem Silber. Der Metallgehalt des Salzes kann auf diese Weise sehr genau bestimmt werden.

Das in schönen, perglänzenden Blättchen krystallisierende, in Wasser sehr schwer lösliche Bleisalz enthält nicht, wie Merz angibt, $\frac{4}{3}$ Mol., sondern 1 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 170—180° entweicht. Das zurückbleibende Salz ist unzersetzt und löst sich klar in siedendem Wasser.

Das Zinksalz, dessen Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse denen des Bleisalzes ähnlich sind, erregte mein Interesse, weil es 6 Mol. Krystallwasser enthält. Hier liegt also eine Analogie mit dem Trihydrat vor, welches ich bei der freien Säure aufgefunden habe. Es gelang indessen nicht, nachzuweisen, daß 4 von den 6 Molekülen Wasser leichter entweichen als der Rest. Das Salz beginnt schon bei 100° Wasser zu verlieren, gibt aber seinen ganzen Gehalt wie das Bleisalz erst bei 170° ab; die Wasserverluste erfolgen ganz allmählich, und es gelang nicht, eine Temperatur zu finden, bei welcher der teilweise Wasserverlust still steht und ein bestimmtes Molekularverhältnis erkennen läßt. Dagegen konnte festgestellt werden, daß ein Krystallwassergehalt von 6 Molekülen auffallend häufig bei den Salzen der β -Naphthalinsulfosäure konstatiert werden kann.

Dies ist z. B. der Fall bei dem Nickel- und dem Kobalt-Salz. Beide krystallisieren in den schon erwähnten vierseitigen, an den Ecken abgeschrägten Täfelchen, welche bei dem Nickelsalz hellgrün, bei dem Kobaltsalz fleischfarbig und besonders gut entwickelt sind. Ihre 6 Moleküle Krystallwasser verlieren diese beiden Salze erst bei 160°, wobei das Nickelsalz gelb, das Kobaltsalz schön rotviolett wird.

In dem Kupfersalz wurde endlich ein Salz gefunden, welches sich der Säure streng analog verhält. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem sehr leicht löslich, desgleichen auch in Alkohol und namentlich in Methylalkohol. Es krystallisiert in hell-türkisfarbenen Tafeln, welche namentlich bei Verwendung alkoholischer Lösungen recht groß und wohlausgebildet werden können. Dieses Salz ist das einzige, welches bei längerem Kochen seiner wäßrigen Lösung in geringem Maße zerfällt und ein wenig eines basischen Salzes als

grünes Pulver ausscheidet. Man muß es daher beim Umkrystallisieren stets mit etwas freier Säure ansäuern. Erhitzt man dieses Salz, so bleibt es bis 60° völlig unverändert und gewichtskonstant. Bei 65° beginnt es Wasser zu verlieren, bei 80° wird es rasch konstant und zeigt dann eine genau 4 Mol. Wasser entsprechende Gewichtsverminderung. Gleichzeitig wird es ganz weiß. Bei 132° setzt dann ein neuer, ungemein rascher Wasserverlust ein, welcher genau 2 Mol. Wasser entspricht. Dabei wird das Salz citronengelb. Bei noch höheren Temperaturen findet unter der katalytischen Wirkung des Kupfers Sauerstoff-Aufnahme und Gewichtsvermehrung statt.

Um noch ein zweites Salz von vielleicht ähnlichem Verhalten zu finden, habe ich das Salz des Cadmiums hergestellt, welches ja in mancher Hinsicht als ein Zwischenglied zwischen Zink und Kupfer betrachtet werden kann. Das Cadmiumsalz krystallisiert in schönen, weißen, perlglänzenden Blättern ist aber in seiner Leichtlöslichkeit in heißem Wasser dem Kupfersalz ähnlich und löst sich auch wie dieses in Äthyl- und Methylalkohol. Es enthält ebenfalls 6 Mol. Wasser, gibt aber diesen Gehalt nicht stufenweise ab wie das Kupfersalz und nicht erst bei hoher Temperatur wie das Zinksalz, sondern glatt und vollständig schon bei 80° .

So spärlich auch die vorstehenden Mitteilungen über die Salze der β -Naphthalinsulfosäure sind, so scheinen sie doch auf das Vorhandensein gewisser Gesetzmäßigkeiten hinzudeuten, welche vielleicht bei einer Vermehrung des tatsächlichen Materials klarer zutage treten und dann ebenso wie die beschriebenen Hydrate der freien Säure auch für eine physikalisch-chemische Untersuchung von Interesse sein werden.

Experimentelles und Analytisches.

Darstellung der freien Säure.

Dieselbe ist im wesentlichen im vorstehenden Abschnitt bereits beschrieben worden. Als ein besonderer Vorzug des neuen Verfahrens muß neben seiner Schnelligkeit und Sauberkeit namentlich auch der Fortfall des bei der Darstellung im kleinen sowohl wie im großen überaus lästigen Hinaufsublimierens von Naphthalin hervorgehoben werden. Es wird hauptsächlich durch den aus der verdünnten Säure fortdauernd entweichenden überhitzten Wasserdampf hervorgerufen. Da bei den von mir gewählten Bedingungen das Reaktionswasser von der überschüssigen Säure festgehalten wird, so findet auch so gut wie keine Sublimation von Naphthalin statt. Steigert man die Temperatur über 160° , so tritt neben andern Schädlichkeiten auch das Entweichen

von Wasserdampf und damit wieder eine zunehmende Sublimation von Naphthalin ein.

Die Bildungswärme der beiden Naphthalinmonosulfosäuren ist nur gering. Sie reicht kaum hin, um den Wärmeverlust zu kompensieren, der durch das Zulaufenlassen der kalten Schwefelsäure zu dem heißen Naphthalin entsteht. Hat man daher die Wärmequelle so eingestellt, daß das eingeschmolzene Naphthalin sich auf der Temperatur von 160° erhält, so bedarf es meist keiner Regulierung mehr, um auch während des Eintragens der Schwefelsäure die vorgeschriebene Temperatur einzuhalten.

Das in der beschriebenen Weise gewonnene reine Trihydrat der β -Naphthalinmonosulfosäure bildet schneeweiße, perlgänzende Blätter, welche sich an Licht und Luft nicht verändern. Enthält die Säure noch geringe Mengen der α -Verbindung, so kleben die Krystalle aneinander. Eine Säure, welche aus einer nach dem alten Verfahren hergestellten oder bei Anwendung des neuen Verfahrens zu hoch erhitzten Rohsulfierung abgeschieden ist, enthält geringe Mengen einer lichtempfindlichen Substanz, welche bewirkt, daß die Säure sich bei längerem Stehen bräunlich färbt.

Die Umwandlung des Trihydrats in das Monohydrat wurde bereits beschrieben und wird durch die folgenden Daten erläutert:

Trihydrat.

0.2377 g Subst.: 0.2128 g BaSO_4 . — 0.2217 g Subst.: 0.1983 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. S 12.22. Gef. S 12.29, 12.28.

0.6055 g Subst. erforderten 2.3 ccm *n*-NaOH. Ber. 2.31 ccm.

0.9553 » » » 3.6 » » » 3.53 » .

Übergang in das Monohydrat.

0.5564 g Subst. verloren im Vakuum-Exsiccator 0.0756 g = 13.59%

0.9905 » » » » » 0.1333 » = 13.46 %

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2\text{O}$: 13.74%

Monohydrat.

0.1735 g Subst.: 0.1795 g BaSO_4 . — 0.2532 g Subst.: 0.2622 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. S 14.16 Gef. S 14.21, 14.22.

Nebenprodukte des neuen Verfahrens.

Zur Beantwortung der naheliegenden Frage, ob nicht die Erhöhung der zur Sulfierung des Naphthalins angewandten Schwefelsäuremenge zur gleichzeitigen Bildung von Disulfosäuren Veranlassung gibt, wurden die von der gewonnenen β -Monosulfosäure abgetrennten Mutterlaugen wiederholt und nach verschiedenen Methoden untersucht.

Mutterlaugen, welche aus Operationen stammten, welche 5 Minuten nach Beendigung des Eintragens der Schwefelsäure unterbrochen worden waren, wurden mit Hilfe von Bleihydroxyd oder Bleicarbonat ausgebleit. In dem durch Eindampfen der Lösung des Bleisalzes erhaltenen, durch Umlösen und Wiedereindampfen von einigen braunen Flocken befreiten, bei 170° getrockneten Produkt wurde der Bleigehalt bestimmt.

I. 0.4522 g Salz gaben 0.2176 g PbSO_4 . — II. 0.9214 g Salz einer anderen Darstellung gaben 0.4416 g PbSO_4 .

$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2\text{Pb}$. Ber. Pb 33.33. Gef. Pb I. 32.86, II. 32.73.

Diese Salze bestehen somit aus nahezu reinem naphthalin-monosulfosauren Blei, eine Bildung von Disulfosäuren findet, wenn ein Nacherhitzen der Sulfierung vermieden wird, nicht statt.

Um nun noch das relative Mengenverhältnis der beiden Isomeren festzustellen, wurde mit dem einen der analysierten Bleisalze eine Analyse nach der Methode von Euwes durchgeführt, welche in ihrem Prinzip weiter oben gekennzeichnet worden ist.

0.3912 g des Salzes wurden in einem dicht schließenden Schüttelfläschchen mit genau 20.00 ccm Wasser übergossen und in einem auf $\pm 0.1^\circ$ genau arbeitenden Thermostaten 24 Stunden lang bei 25° geschüttelt. Von der abfiltrierten Lösung ergaben 5.00 ccm 0.0935 g bei 155° getrockneten Rückstand, was einem Gehalt der Lösung von 1.870 g wasserfreiem Bleisalz in 100 ccm entspricht. Dies ergibt nach der Kurve von Euwes einen Gehalt von 1.7800 g α -Verbindung in 1.9560 g des zur Untersuchung angewandten Salzes. Daraus berechnet sich das Verhältnis von 90.99 % der α - zu 9.01 % der β -Naphthalinmonosulfosäure.

Das ganze, leider etwas umständliche Verfahren ist später von einem Praktikanten des hiesigen Laboratoriums mit einer Mutterlauge eigener Darstellung und mit genau gleichem Resultat wiederholt worden.

Mutterlaugen aus Sulfierungen, welche nach Beendigung des Eintragens der Schwefelsäure noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 160° erhitzt worden waren, wurden ausbarytiert, dann eingedampft.

Ein derartiges Salz ergab einen Gehalt von 29.96 % Ba, ein anderes ergab 28.61 % Ba.

Da das monosulfosaure Salz 24.91, das disulfosaure 32.45 % Ba erfordern würde, so entspricht der gefundene Gehalt des ersten Salzes etwa 33 % der Mono- auf 67 % der Disulfosäure, die zweite Probe aber wäre zu etwa gleichen Teilen aus mono- und disulfosaurem Salz gemischt. Beide Salze wurden vor der Analyse bei 160° getrocknet. Dabei verlor das zweite Salz 9.58 % H_2O .

Dies entspricht einigermaßen der Voraussetzung, daß die vorhandene Disulfosäure zu einem großen Teil die 1.6-Verbindung ist, deren

Bariumsalz mit $4 \text{ H}_2\text{O}$ krystallisiert und 14.54 % desselben enthält. Die Bariumsalze der anderen Naphthalindisulfosäuren, welche etwa noch in Betracht kommen könnten, sind ärmer an Wasser. Daß bei der Weitersulfierung durch Fortsetzung der Erhitzung nur die vorhandene α -Monosulfosäure angegriffen wird, ergibt sich aus dem Umstande, daß die Ausbeuten solcher Operationen an β -Monosulfosäure sich von denen, welche aus nicht nacherhitzten Sulfierungen erhalten werden, kaum unterscheiden.

Wasserfreie Säure.

Der zur Entwässerung der Säure benutzte Apparat besteht aus zwei in einander geschliffenen Glasgefäßen, von welchen das äußere mit einem Rückflußkühler verbunden ist und die Heizflüssigkeit, im vorliegenden Falle Toluol, aufnimmt. Das innere, zylindrisch gestaltete dient zur Aufnahme der Wägegläschen, in welchen die Substanz eingeführt wird. Ein eingeschliffener Deckel trägt Zu- und Ableitungsrohr für den einzuführenden Strom von mit Schwefelsäure getrockneter Luft. Dieser Trockenapparat ist für feinere Arbeiten bei streng konstanten Temperaturen vielseitig verwendbar.

Das zu entwässernde Monohydrat wurde in das tarierte Wägegläschen eingebracht und im Vakuum bis auf konstantes Gewicht vorgetrocknet. Es war dann sicher frei von Trihydrat.

Die bei der Entwässerung auftretenden Erscheinungen sind bereits beschrieben worden. Das Erhitzen wurde stets fortgesetzt, bis Gewichtskonstanz erzielt war. Es wurden die nachfolgenden Werte beobachtet:

0.7146 g Sbst. verloren 0.0569 g = 7.96 %. — 1.1476 g Sbst. verloren 0.0908 g = 7.91 %.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$: 7.97 %.

Aus diesen Zahlen ergibt sich ohne weiteres die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes als $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3\text{H}$. Es konnte daher von der Ausführung einer besonderen Analyse, welche bei der enormen Hygroskopizität des Produktes sich nur schwer hätte durchführen lassen, abgesehen werden.

Es ist bereits erwähnt worden, daß bei weiterem Erhitzen der wasserfreien Säure auf etwa 180° unter Verwendung von Anilin als Heizflüssigkeit eine erneute Gewichtsabnahme unter Bildung einer vorläufig noch nicht aufgeklärten, glasigen Substanz stattfand. Die Gewichtsabnahme entsprach wieder 1 Mol. H_2O :

0.8918 g Sbst. verloren 0.0782 g = 8.77 %.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$: 8.65 %.

Da der Versuch nur einmal ausgeführt wurde, so ist es nicht ausgeschlossen, daß der ermittelte Wert nur zufällig gerade dem für 1 Mol. H_2O sich berechnenden entsprach.

Salze der β -Naphthalin-monosulfosäure.

Ammoniumsalz.

Auf die guten Eigenschaften dieses bisher unbekannt gebliebenen Salzes ist im ersten Teil dieser Abhandlung bereits hingewiesen. Bei tieferen Temperaturen ist seine Löslichkeit ungefähr das Doppelte von der des Natriumsalzes, in der Hitze aber ist es viel löslicher, so daß es aus kleineren Wassermengen umkrystallisiert werden kann. Beim Erkalten der heißen Lösungen schießt es nicht in voluminösen Blättern an, wie das Natriumsalz, sondern in dicken, glasklaren Tafeln. Sie verändern sich nicht im Exsiccator, auch nicht beim Erhitzen auf 100° . Bei 150° werden sie milchweiß, aber nicht durch Wasserverlust, sondern lediglich durch Zerklüftung ohne Änderung des Gewichts.

2.3177 g verloren bei 100° 0.0010 g = 0.04 %, weiter getrocknet bei 150 – 160° 0.0005 g = 0.02 %.

Das Salz ist also wasserfrei. Mit der bei 150° getrockneten Substanz wurde eine Verbrennung ausgeführt.

0.1967 g Sbst.: 0.3823 g CO_2 , 0.0918 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\text{NH}_4$. Ber. C 53.33, H 4.89.

Gef. » 53.01, » 5.22.

Die Löslichkeit des Ammoniumsalzes wurde für die Temperatur von 25° ermittelt, welche jetzt ja meistens für derartige Bestimmungen eingehalten wird. Es ergaben sich in drei Bestimmungen die folgenden Werte¹⁾:

a) 1 Gew.-Tl. des Salzes braucht 6.88 Tle. Wasser zur Lösung, welche die Dichte 1.0357 besitzt und in 100 cem 13.114 g Salz enthält.

b) 1 Tl. Salz verlangt 6.92 Tle. Wasser zur Lösung, welche $D = 1.0340$ hat und in 100 cem 13.046 Tle. Salz enthält.

c) 1 Tl. Salz braucht 6.94 Tle. Wasser zur Lösung, welche $D = 1.0361$ hat und in 100 cem 13.042 g Salz enthält.

Die ausgezeichneten Eigenschaften des hier geschilderten Salzes luden zu einer krystallographischen Untersuchung desselben ein,

¹⁾ Die Art und Weise, in welcher Löslichkeitsbestimmungen in der Literatur verzeichnet werden, ist sehr verschieden, woraus sich eine geringe Vergleichbarkeit der vorhandenen Angaben ergibt. Ich erlaube mir, eine Form dieser Angaben in Vorschlag zu bringen, welche gleichzeitig die Beziehungen des gelösten Körpers zu dem benutzten Lösungsmittel und zu der erhaltenen Lösung, sowie das spezifische Gewicht dieser letzteren zum Ausdruck bringt, welche Größen sich insgesamt aus den bei der Löslichkeitsbestimmung erhaltenen Werten ohne weiteres ergeben.

welche Hr. Prof. Tannhäuser vom Mineralogischen Institut der hiesigen Hochschule die Güte hatte zu übernehmen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank sage. Die untersuchten Krystalle waren teils durch Verdunstung kalt gesättigter, teils auch durch langsame Abkühlung mäßig konzentrierter, warmer Lösungen erhalten worden. Über das Resultat seiner Untersuchung teilt mir Hr. Prof. Tannhäuser Nachfolgendes mit:

Naphthalin- β -monosulfosaures Ammonium.

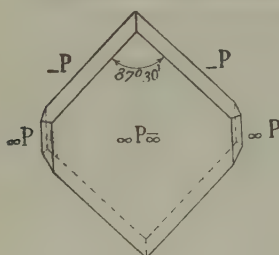


Fig. A.

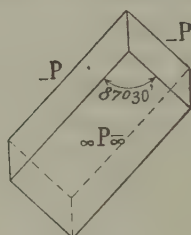


Fig. B.

Krystallsystem: Monoklin-prismatisch.

Die farblosen Krystalle sind im allgemeinen tafelförmig nach $\infty P \infty$ entwickelt (vergl. Fig. A), auf welcher Fläche sie $\parallel$ und $\perp$ zur b -Achse auslösen. Gelegentlich kommen auch nach der a -Achse entwickelte Krystalle vor, die dann stark verzerrt nach $-P$ sind (vergl. Fig. B).

Beobachtete Formen: $\infty P \infty$, ∞P , $\pm P$; $+P$ fehlt aber gewöhnlich ganz oder ist nur schmal angedeutet, auch das hintere Prisma fällt des öfteren aus.

Gemessen wurden folgende Winkel:

	1. Krystall.	2. Krystall.	3. Krystall.
$\infty P \infty (100): -P'$	$(111) = 111^\circ 54'$	$111^\circ 55' 30''$	$111^\circ 53' 30''$
$\infty P \infty (100): -P$	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 111^\circ 55'$	$111^\circ 55'$	$111^\circ 53'$
$-P (111): +P$	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 148^\circ 38' 30''$	$148^\circ 38'$	$148^\circ 36' 30''$
$+P (\bar{1}\bar{1}\bar{1}): \infty P \infty (\bar{1}00)$	$= 99^\circ 25' 30''$	$99^\circ 24' 30''$	$99^\circ 25' 30''$
$\infty P \infty (100): \infty P$	$(110) = 111^\circ 28' 30''$	$111^\circ 25'$	$111^\circ 29' 30''$
$\infty P (110): \infty P$	$(\bar{1}\bar{1}0) = 137^\circ 2'$	$137^\circ 3'$	$136^\circ 30'$
$\infty P (\bar{1}\bar{1}0): \infty P \infty (\bar{1}00)$	$= 111^\circ 29'$	$111^\circ 23' 30''$	$111^\circ 25'$
$-P (\bar{1}\bar{1}\bar{1}): -P$	$(111) = 95^\circ 48' 30''$	$95^\circ 45' 30''$	—

Spaltbarkeit $\parallel \infty P \infty$ vollkommen; Ebene der optischen Achsen $\perp \infty P \infty$; Doppelbrechung ziemlich beträchtlich.

Natriumsalz.

Dieses Salz erwies sich, wie auch schon Emil Fischer (loc. cit.) gefunden hat, als wasserfrei. Es krystallisiert in glasklaren Blättern.

Nur wenn es mit dem Isomeren verunreinigt ist, scheidet es sich in den kleinen schimmernden Blättchen aus, in welchen man ihm meist begegnet. Die Löslichkeitsbestimmungen führten zu Zahlen, welche den von Emil Fischer mitgeteilten sehr nahe kommen:

a) 1 Tl. Salz braucht bei 25° 17.026 Tle. Wasser. Die Lösung hat $D = 1.0192$ und enthält in 100 cem 5.6540 g Salz.

b) 1 Tl. Salz braucht 16.980 Tle. Wasser. Die Lösung hat $D = 1.0190$ und enthält in 100 cem 5.6680 g Salz.

c) 1 Tl. Salz braucht 16.996 Tle. Wasser. Die Lösung hat $D = 1.0190$ und enthält in 100 cem 5.6620 g Salz.

Das Kaliumsalz

ist schon von Merz untersucht worden. Da aber die von diesem Forscher hergestellten Salze sicher nicht ganz einheitlich waren, so habe ich die Untersuchung der meisten derselben wiederholt. Für das Kaliumsalz hatte er den Wassergehalt zu $\frac{1}{2}$ Mol. gefunden, was ich bestätigen kann.

1.0859 g Salz verloren bei 110° 0.0390 g $H_2O = 3.59\%$.

$C_{10}H_7.SO_3K + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. H_2O 3.53%.

Wie fast alle Salze dieser Säure, so ist auch dieses nicht im geringsten hygroskopisch. Das lufttrockne Salz verliert im Vakuum-exsiccator kaum etwas an Gewicht.

Die Löslichkeit steht zwischen der des Natrium- und Ammoniumsalzes.

a) 1 Tl. Salz verlor bei 25° 11.84 Tle. Wasser. Die Lösung, $D = 1.0288$ enthält in 100 cem 8.018 g wasserfreies Salz.

b) 1 Tl. Salz verlor 11.87 Tle. Wasser. Die Lösung, $D = 1.0302$ enthält in 100 cem 8.008 g wasserfreies Salz.

c) 1 Tl. Salz verlor 11.76 Tle. Wasser. Die Lösung, $D = 1.0289$ enthält in 100 cem 8.085 g wasserfreies Salz.

Bezüglich des Barium- und Calcium-Salzes, deren Analysen ich ebenfalls wiederholt habe, habe ich den Angaben von Merz nichts hinzuzufügen. Beide Salze krystallisieren in weißen, perlgänzenden Blättchen. Das Bariumsalz ist so schwer löslich, daß es den Nachweis etwa zurückgehaltener Schwefelsäure in der nach dem beschriebenen Verfahren abgeschiedenen freien Naphthalinsulfosäure stört. Man muß daher, ehe man auf Schwefelsäure prüft, die zu untersuchende Probe durch gelindes Erwärmen mit einem Tropfen reiner Salpetersäure in die Nitronaphthalinsulfosäure überführen, deren leicht lösliches Bariumsalz nunmehr die Prüfung mit Chlorbarium nicht mehr behindert.

Bleisalz.

Dieses in kaltem Wasser sehr wenig (0.4%), in siedendem mäßig lösliche Salz bildet in reinem Zustande nicht, wie Merz angibt, »harte

Schuppen oder cohärente Krusten«, sondern schneeweiße, sehr glänzende, sechsseitige Blättchen. Der Wassergehalt, welchen Merz als »wechselnd, meist $\frac{4}{3}$ Mol.« angibt, beträgt 1 Mol. Es ist nicht im geringsten hygroskopisch.

0.6250 g Salz verloren bei 160° 0.0180 g = 2.88 % H_2O .

$(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 2.82 %.

Das entwässerte Salz läßt sich ohne jede Veränderung bis auf 200° erhitzen.

Zinksalz.

Dieses Salz ist dem Bleisalz in seiner äußeren Erscheinung und in seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich. Aber bei der Analyse erweist es sich als zu derjenigen Gruppe von Salzen der β -Naphthalinsulfosäure gehörig, welche durch ihren Gehalt von je 3 Mol. Wasser auf jeden durch das Metall gebundenen Säurerest eine gewisse Analogie mit der freien Säure und ihrem merkwürdigen Trihydrat erkennen lassen. Das Salz läßt sich gut aus verdünnter heißer Ameisen- oder Essigsäure umkrystallisieren, in welcher es etwas leichter löslich ist als in reinem Wasser.

1.1227 g Salz ergaben bei 180° 0.2065 g H_2O = 18.39 %. — 0.5788 g Salz (aus verdünnter CO_2H_2) ergaben 0.1044 g H_2O = 18.04 %. — 0.8402 g Salz (aus H_2O) ergaben 0.1558 g H_2O = 18.54 %. — 0.6844 g entwässertes Salz ergaben (elektrolytisch¹⁾) 0.0926 g Zn = 13.53 %.

$(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3)_2\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 18.40 %.

$(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3)_2\text{Zn}$. Ber. Zn 13.64 %.

Es wurde vergeblich versucht, durch Trocknung bei verschiedenen unter 180° liegenden Temperaturen einen Haltepunkt in der Wasserabgabe festzustellen. Der Wasserverlust beginnt schon unter 100° , geht aber erst bei höheren Temperaturen zu Ende.

Löslichkeit: bei 25° .

a) 1 Tl. Salz erfordert 221 Tle. Wasser. Die Lösung, D = 1.0030 enthält in 100 ccm 0.4520 g Salz (wasserfrei).

b) 1 Tl. Salz erfordert 221 Tle. Wasser. Die Lösung, D = 1.0028 enthält in 100 ccm 0.4520 g Salz.

Die Löslichkeit des Zinksalzes ist somit fast genau gleich der des Bleisalzes, wie sie von Euwes bestimmt wurde.

Kobaltsalz.

Fleischrote, schön entwickelte sechsseitige Blätter, in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht löslich. Dieses Salz enthält 6 Mol. Wasser,

¹⁾ Die in dieser Abhandlung vorkommenden elektrolytischen Metallbestimmungen sind nicht von mir selbst, sondern von meinem Assistenten Dr. W. D. Treadwell ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank sagen möchte.

welche es erst bei hoher Temperatur, dann aber auch rasch abgibt. Dabei wird es schön rotviolett.

0.9506 g Salz ergaben 0.1764 g H_2O = 18.56%.

$(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3)_2\text{Co} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 18.59%.

Nickelsalz.

Es ist hellgrün gefärbt, in seinen sonstigen Eigenschaften dem Kobaltsalz sehr ähnlich, doch sind seine Krystalle nicht so gut ausgebildet. Bezüglich seines Wassergehaltes verhält es sich genau wie das Salz des Schwestermetalls. Das wasserfreie Salz ist gelb.

1.2487 g Salz ergaben bei 185° 0.2307 g H_2O = 18.48%. — 0.6666 g Salz ergaben elektrolytisch 0.0660 g Ni = 9.90%.

$(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3)_2\text{Ni} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 18.59%, Ni 10.12%.

Cadmiumsalz.

Dieses in kaltem Wasser wenig, in heißem recht leicht lösliche Salz krystallisiert sehr schön in glatten, perlgänzenden, weichen Blättern und enthält, wie das verwandte Zinksalz 6 Mol. Krystallwasser, die es aber glatt und vollständig schon bei 80° abgibt.

1.0787 g Salz ergaben bei 80° 0.1815 g H_2O = 16.82%. — 0.6213 g Salz ergaben elektrolytisch 0.1104 g Cd = 17.77%. — 0.6691 g Salz ergaben über das Sulfid 0.2201 g CdSO_4 , entsprechend 17.71% Cd.

$(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3)_2\text{Cd} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 17.03%, Cd 17.66%.

Kupfersalz.

Schöne hell-türkisblaue Krystalle, deren Löslichkeitsverhältnisse ganz ähnlich sind, wie die des Cadmiumsalzes. Während aber dieses nicht die geringste Dissoziation zeigt, scheidet das Kupfersalz bei längerem Kochen seiner Lösungen ganz geringe Mengen eines basischen Salzes aus. Es empfiehlt sich daher, bei der Krystallisation etwas freie Naphthalinsulfosäure zuzusetzen. Aus warmem Methyl- und Äthylalkohol krystallisiert es in schönen Tafeln.

Dieses Salz, welches auch 6 Mol. Krystallwasser enthält, gibt genau $\frac{2}{3}$ seines Wassergehaltes schon bei $75-80^\circ$ ab und wird dabei ganz weiß. In dieser Form kann es auf 104° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Bei 125° beginnt dann eine erneute Wasserabspaltung, bei welcher das Salz unter Verlust des letzten Drittels seines Wassergehaltes citronengelb wird.

1.0168 g Salz ergaben bei 75° 0.1251 g H_2O = 12.30%. — Weiter getrocknet bei 134° stieg der Gesamtverlust auf 0.1876 g = 18.45%. — 1.2012 g Salz, gleich bei 125° getrocknet, verloren 0.2237 g H_2O = 18.62%. — 0.5038 g Salz ergaben (jodometrisch) 10.95% Cu. — 0.5890 g Salz ergaben (elektrolytisch) 0.0642 g Cu = 10.90%.

$(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3)_2\text{Cu} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 10.77%, 4 H_2O 12.30%, 6 H_2O 18.46%.

Silbersalz.

Dieses Salz scheidet sich aus der siedenden wäßrigen Lösung in Krystallen aus, welche wie poliertes Silber glänzen und ebenso wie die Lösung etwas lichtempfindlich sind. Es ist wasserfrei und, wie die meisten Silbersalze bei höherer Temperatur schmelzbar. In der Glühhitze verglimmt es zu einem schneeweißen Schwamm von Silbermetall.

0.3671 g Salz lieferten 0.1254 g Silber = 34.16%.

$C_{10}H_7SO_3Ag$. Ber. Ag 34.28%.

39. A. Hantzsch: Die Konstitution des Succinylo-bernsteinsäureesters und seiner Halogenderivate.

(Eingegangen am 31. März 1915.)

Der längst bekannte, analog dem Acetessigester aus Bernsteinsäureester entstehende Succinylo-bernsteinsäureester, welcher von F. Herrmann¹⁾ als *o*-Dicarbonsäureester des *p*-Diketo-hexamethylens (Formel 1) angesehen, aber später von meinem damaligen Mitarbeiter H. Ebert²⁾ als der isomere *p*-Dicarbonsäureester (Formel 2) erwiesen worden ist³⁾, wurde damals, als die Ketoformel des Acetessigesters



fast allgemein angenommen wurde, von F. Herrmann und mir, sowie auch von einigen andern Autoren³⁾ auf Grund gewisser Reak-

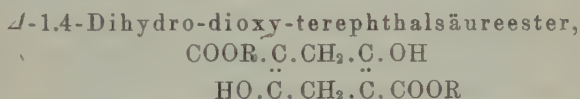
¹⁾ A. 211, 327.

²⁾ A. 229, 45. Gegenüber der verbreiteten, auch noch kürzlich von Hans Liebermann (A. 404, 272) geteilten Ansicht, daß der Succinylo-bernsteiner erst durch seine von A. v. Baeyer (B. 19, 428 [1886]) ausgeführte Umwandlung in Terephthalsäure als ein *para*-Derivat erwiesen sei, möge erwähnt werden, daß dieser Beweis schon früher durch die oben zitierte von H. Ebert und mir ausgeführte glatte Spaltung seines Dinitrosoderivats in 2 Mol. Oximidoätherbernsteinsäure $\text{COOR} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ völlig eindeutig erbracht worden ist — womit auch die symmetrische Konstitution der *para*-Derivate nach einer von allen anderen prinzipiell verschiedenen Methode (nämlich durch Ringspaltung) bestätigt wurde. Übrigens hat auch J. U. Nef (A. 258, 272) die Ermittlung der Konstitution dieses Dinitrosoesters zufolge eines unrichtigen Zitats nicht H. Ebert, sondern A. v. Baeyer zugeschrieben.

³⁾ H. Goldschmidt und Meißler, B. 23, 259 [1890]; Drude, B. 30, 940 [1897].

tionen ebenfalls für ein Keton im Sinne der obigen Formel gehalten, aber später von A. v. Baeyer¹⁾ und namentlich von J. U. Nef²⁾ als ein isomerer Dihydro-dioxy-phthalsäureester angesehen. Doch hat K. H. Meyer³⁾ noch neuerdings an der Auffassung des Esters als Diketon festgehalten, da er sein Verhalten gegen Brom auf seine große Umlagerungsgeschwindigkeit zur Enolform zurückführt.

Durch Kombination der eben erwähnten chemischen Methode mit der optischen Absorptionsmethode ist die Konstitution des Succinylobernsteinsäureesters endgültig ermittelt und mit Hilfe der optischen Methode zugleich ein wesentlicher Unterschied dieses Esters von dem ihm genetisch nächst verwandten Acetessigester festgestellt worden: der Succinylobernsteinerster ist:



und zwar ein »starres« Dienol, das also in scharfem Gegensatz zum Acetessigester in keinem Lösungsmittel und überhaupt unter keinen Bedingungen eine Ketoform bzw. Keto-Enol-Gleichgewichte in nachweisbaren Mengen bildet.

Die obige Dienol-Formel ergibt sich chemisch dadurch, daß der Succinyloester bei Anwesenheit von Alkohol auch im festen Zustande glatt 4 Atome Brom zu einem leicht löslichen Tetrabromid addiert⁴⁾. In den meisten anderen Medien versagt allerdings die Brom-Methode, weil alle nicht alkoholischen Lösungen nur langsam, unvollständig oder gar nicht mit Brom reagieren. Doch zeigt alsdann die optische Methode, daß der Ester in allen, auch in den gegen Brom indifferenten Medien nur als Dienol gelöst ist; denn seine Absorption bleibt stets mit der der alkoholischen Lösung fast identisch und ist durchaus verschieden von der der im *C*-Dimethyl-succinylobernsteinerster stabilisierten Ketoform — wie die erst später zu behandelnde Tafel I zeigt.

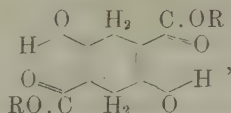
¹⁾ A. 245, 189.

²⁾ A. 258, 261.

³⁾ B. 44, 2721 [1911].

⁴⁾ Wegen dieser Bromaddition kann dem Ester also nicht die von J. U. Nef (A. 258, 272) bevorzugte Formel eines Δ -2.5-Dihydroderivates mit zwei Gruppen $>\text{CH} \cdot \text{COOR}$ zukommen. Die Bildung seines Dinitrosoderivates, in dem unzweifelhaft zwei Gruppen $>\text{C}(\text{NO}) \cdot \text{COOR}$ vorhanden sind, beweist also nicht die präformierte Existenz zweier Gruppen $>\text{CH} \cdot \text{COOR}$ im Succinyloester; vielleicht wird sich N_2O_3 ähnlich dem Brom primär an die Enolgruppen $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} \cdot \text{COOR}$ anlagern und so vorübergehend zwei Gruppen $\cdot \text{C}(\text{ON})(\text{O} \cdot \text{NO}) \cdot \text{C}(\text{NO}) \cdot \text{COOR}$ erzeugen, aus denen dann die Gruppen $\cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NO}) \cdot (\text{COOR})$ hervorgehen würden, die natürlich nach jetziger Auffassung noch zum Bisnitroso-Komplex zusammentreten.

Diese außerordentliche Stabilität der Enolform beim Succinylo-bernsteinester hängt jedenfalls mit dessen ringförmiger Struktur als *cis*-Enol zusammen, und wird noch verständlicher, wenn man sie zu der folgenden, an anderer Stelle zu begründenden Nebenvalenzformel mit drei Ringen erweitert:



denn nur die ringförmigen *cis*-Enole werden durch Konjunktion direkt einen Sechsring bilden und sich so stabilisieren können, während die offenen Enole wie der Acetessigester, der *cis*-Konfiguration und damit der Ringbildung durch Übergang in *trans*-Enole ausweichen können.

Die Halogenderivate des Succinylobernsteinsäureesters sind sehr mannigfaltig und von eigenartigem Verhalten.

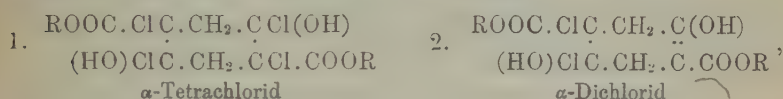
Das in alkoholischer Lösung glatt entstehende Tetrabromid, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6, \text{Br}_4$, kann allerdings ebensowenig isoliert werden, wie das analoge Acetessigester-Dibromid; es zerfällt schon durch die meisten indifferenten Lösungsmittel primär wieder in seine Komponenten und erklärt damit, daß der Succinyloester, obgleich er in allen Medien ein Enol ist, doch in verschiedenen Medien mit Brom nicht reagiert. Auch das aus der Tetrabromid-Lösung durch Silberchlorid erhaltliche Succinylo-bernsteinester-Tetrachlorid ist nur in alkoholischer Lösung nachzuweisen, aber ebensowenig zu isolieren.

Dihalogen-Additionsprodukte des Succinyloesters sollten eigentlich durch Anlagerung von nur 1 Mol. Halogen an nur eine Enol-Doppelbindung primär, also vor den Tetrahaloiden gebildet werden. Doch konnten sie nicht einmal vorübergehend nachgewiesen werden; sie scheinen sogar nach den später anzugebenden Versuchen umgekehrt spontan in Tetrahaloide und freien Succinyloester zu zerfallen.

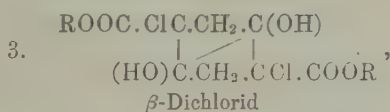
Dafür gibt es aber bemerkenswerter Weise noch eine zweite, völlig verschiedene Reihe von Haloid-Additionsprodukten. Die beiden Reihen seien als α - und β -Haloide bezeichnet; sie sind chemisch deutlich verschieden. Die bisher besprochenen α -Haloide sind nur in alkoholischer Lösung zu erhalten, an sich aber nicht isolierbar; erkennbar und bestimmbar sind sie durch ihre momentane Abscheidung von Jod aus Jodkalium. Sie geben ferner mit Silberoxyd augenblicklich Silberhaloide und regenerieren endlich aus ihrer alkoholischen Lösung primär stets unveränderten Succinylo-bernsteinester, indem das Halogen den Alkohol oxydiert.

Die β -Dihaloide, von denen allerdings nur das aus dem festen Ester durch Chlor bei tiefer Temperatur erhältliche β -Dichlorid, $C_{12}H_{16}O_6, Cl_2$, gut charakterisiert ist, sind in jeder Weise stabiler. Dieses Dichlorid ist in fester Form isolierbar und zerfällt nur langsam, aber völlig glatt in 2 Mol. Salzsäure und Dioxy-terephthalsäureester, $C_{12}H_{14}O_6$; es ist ferner indifferent gegen Jodkalium, Silberoxyd und auch gegen überschüssiges Halogen, also überhaupt nicht in ein Tetrahaloid überzuführen und nur durch Reduktion, nicht aber wie das α -Tetrachlorid durch Lösungsmittel wie Alkohol in Succinyloester zurückzuverwandeln.

Das β -Dichlorid verhält sich also fast wie eine gesättigte Verbindung. Auch optisch ist es von den α -Haloiden prinzipiell verschieden, es absorbiert nur allgemein, während die α -Haloide ähnlich dem Succinyloester selektiv absorbieren. Nach alledem kann dieses Dichlorid nicht die dem α -Tetrachlorid (1) verwandte Konstitution des vergeblich gesuchten α -Dichlorids (2) besitzen:



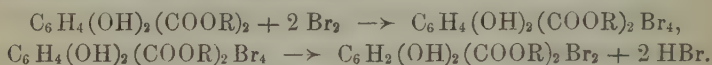
denn alsdann müßte es leicht in Tetrachlorid übergehen und durch Jodkalium Jod und Succinylo-bernsteinester ergeben. Da es aber gegen Halogene und Jodkalium indifferent ist, also keine Enol-Doppelbindung mehr enthält, wird ihm die einzige mit diesen Eigenschaften vereinbare Formel (3):



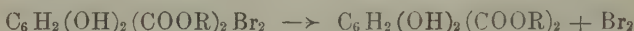
zukommen, obgleich sie wegen der Anwesenheit einer *para*-Bindung im Sechsring etwas auffallend ist. Da sich dieses β -Dichlorid nur aus dem festen Succinyloester in ätherischer Suspension bildet, wird man anzunehmen haben, daß entweder zuerst das labilere, nicht isolierbare α -Chlorid der Formel (2) entsteht, aber als *ortho*-Derivat unter diesen Bedingungen spontan zu dem isomeren *para*-Derivat der Formel (3) isomerisiert wird; oder auch, daß zuerst festes α -Tetrachlorid (Formel 1) entsteht, aber durch Abgabe von Chlor an den Äther das β -Dichlorid liefert.

Die Versuche zur Isolierung des analogen β -Dibromids waren vergeblich; sie scheiterten an seiner Unbeständigkeit. Dafür wurden aber bei diesem Anlaß zwei von diesem β -Dibromid des Succinyloesters verschiedene Dibromide entdeckt. Sie entstehen nämlich unter

Abspaltung von Bromwasserstoff und verwandeln sich nicht, wie das eben behandelte β -Dichlorid des Succinyloesters unter Abspaltung von 2 Mol. Halogenwasserstoff, sondern von 1 Mol. freiem Brom (bezw. durch Jodkalium von 1 Mol. Jod) in Dioxy-terephthalsäureester. Sie sind also Dibromide des Dioxy-terephthalesters und gehören damit einer dritten Reihe von Haloid-Derivaten an. Ihre Bildung aus Succinyloester verläuft wohl primär über das oben zuerst erwähnte Tetrabromid, also folgendermaßen:

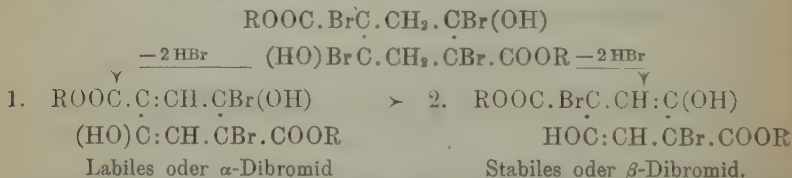


Diese beiden isomeren Dibromide des Dioxy-terephthalsäureesters unterscheiden sich fast nur dadurch, daß ihre Spaltung in die beiden Komponenten:



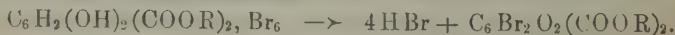
bei dem einen, dem α -Dibromid leichter und bei niedrigerer Temperatur erfolgt als bei dem anderen, dem β -Dibromid. Das α -Dibromid geht auch spontan in das β -Dibromid über; ersteres ist also die labilere, letzteres die relativ stabilere Form.

Die Konstitution dieser beiden merkwürdigen Isomeren ergibt sich aus diesen Eigenschaften unter der Annahme, daß sie beide aus dem Succinylo-bernsteinester-Tetrabromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstehen; denn diese Abspaltung kann entweder zwei in *ortho*-Stellung oder zwei in *para*-Stellung befindliche Bromatome betreffen:



Diese Formeln drücken also aus, daß das α -Bromid weniger symmetrisch ist als das β -Dibromid und deshalb leichter sein Brom verliert als dieses sowie daß es sich spontan zu letzterem isomerisiert. Ob das stabilere Dibromid nur indirekt aus dem labileren, oder auch direkt aus dem Tetrabromid des Succinyloesters entsteht, wie es in obigem Schema dargestellt ist, konnte nicht entschieden werden.

Die Enolnatur dieser Dibromide wird dadurch angezeigt, daß sie in Alkohol sofort Brom absorbieren. Das durch Addition zweier Brommoleküle zu erwartende Hexabromid ist allerdings nicht einmal in Lösung zu erhalten, sondern liefert durch spontanen Zerfall Dibromchinon-dicarbonssäureester:



Spezieller Teil.

Succinylo-bernsteinsäureester als Dienol wird chemisch und optisch folgendermaßen charakterisiert: Zunächst chemisch dadurch, daß der feinverteilte feste Ester, ebenso wie seine alkoholische Lösung bei 0°, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur momentan genau 4 Atome Brom unter Bildung einer farblosen Lösung addiert, und zwar entgegen einer anders lautenden Literaturangabe¹⁾ sehr scharf. Titriert wurde bei 0° nach Kurt H. Meyer durch Zusatz von überschüssiger alkoholischer Bromlösung von unbekanntem Gehalt nach Wegnahme des freien Broms durch β -Naphthol, mit Jodkalium und Thiosulfat.

Succinyloester	Br verbraucht	für 4Br ber.
0.1008 g	0.1250 g	0.1258 g
0.1170 »	0.1456 »	0.1461 »
0.1434 »	0.1782 »	0.1790 »
0.1716 »	0.2132 »	0.2142 »

In anderen Medien reagiert der Ester mit Brom allerdings träger; in Eisessig werden die vier Bromatome nur langsam, aber doch vollständig addiert:

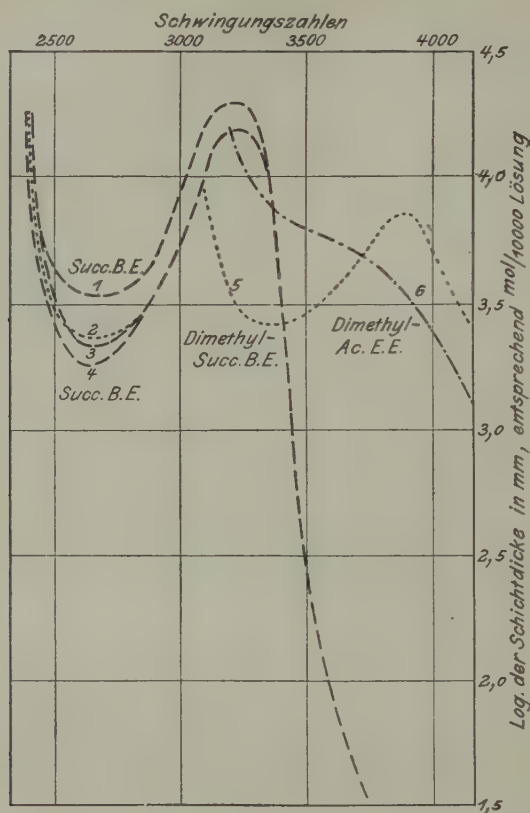
Ester 0.2549 g. Ber. Br 0.3206 g. Gef. Br 0.3208 g.

In Chloroformlösung wird Brom zwar anfangs sehr rasch, später aber langsamer absorbiert, in ätherischer Lösung schon anfangs träger, und in Benzol und Ligroin fast gar nicht. Daß aber die Indifferenz gegen Brom in diesen Lösungen nicht auf Anwesenheit der Ketoform gedeutet zu werden braucht, zeigt schon das nach Kurt H. Meyer ganz analoge Verhalten der Enolform des Acetyl-dibenzoyl-methans gegen Brom. Und daß der Succinylo-bernsteinester auch in den gegen Brom indifferenten Medien praktisch nur als Enol gelöst ist, ergibt sich aus dem optischen Verhalten seiner Lösungen. Zwischen diesen und denen des Acetessigesters besteht der größte optische und somit auch chemische Gegensatz; während letztere mit der Natur der Medien optisch außerordentlich stark variieren, also chemisch die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichts verändern, ist, wie Tafel I zeigt, die Absorption des Succinyloesters in Äther, Äthylalkohol und Methylalkohol (Wasser und Ligroin können wegen minimalen Lösungsvermögens nicht verwendet werden) kaum verschieden; er ist also in all diesen Medien, weil dies für die Äthylalkohol-Lösung chemisch nachgewiesen worden ist, sicher nur als Dienol gelöst, obgleich dieselben Medien den Acetessigester in der oben angeführten Reihenfolge sehr

¹⁾ B. 44, 2721 [1911].

viel durchlässiger machen, also immer stärker ketisieren. Und während Acetessigester durch verdünnte Säuren am durchlässigsten und praktisch total ketisiert wird, wird Succinyloester durch Eisessig zwar

Tafel I.



Succinylo-bernsteinester.

- | | |
|--|---|
| 1 ——— in $\text{CH}_3.\text{COOH}(+\text{SO}_4\text{H}_2)$. | 4 ——— in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. |
| 2 ——— in $\text{CH}_3.\text{OH}$. | 5 ——— Keto-Dimethyl-Succ.-B.-E. |
| 3 ——— in $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$. | 6 ——— Dimethyl-Acetessig-E. |

ein wenig durchlässiger, aber alsdann auch durch Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure nicht weiter verändert. Schon hiernach ist diese sehr geringe Zunahme der Durchlässigkeit schwerlich als beginnende Ketisierung, sondern nur als eine spezifische Wirkung des Mediums zu deuten, da die Ketisierung mit Zunahme der H-Ionen, also bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zunehmen und sich somit auch durch Zunahme der optischen Veränderung anzeigen

müßte. Außerdem liegt diese geringe optische Veränderung gar nicht in der Richtung der Absorptionskurve des Keto-Succinylobernsteinesters. Denn der Repräsentant der strukturell stabilisierten Ketoform, der nach A. v. Baeyer erhaltene, in Alkali unlösliche *C*-Dimethyl-succinylo-bernsteinester¹⁾,



ergab nach Tafel I eine stark nach rechts ins Ultraviolett verschobene Kurve, die der des Acetons und des Dimethyl-acetessigesters ähnlich ist.

Der Succinylo-bernsteinester ist also in allen Medien ein unveränderliches, nicht nachweisbar ketisierbares Dienol; sein in den verschiedenen Lösungen stark verschiedenes Verhalten gegen Brom wird also ausschließlich durch die Lösungsmittel bedingt und teils dadurch zu erklären sein, daß sie mit Brom Additionsprodukte von verschiedener Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit bilden, von denen die Brom-Alkoholate an der Spitze stehen; teils aber auch dadurch, daß für die gebildeten Enol-Haloide ähnliches gilt.

Das Succinylo-bernsteinester-Tetrabromid, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Br}_4$, eignet sich für den Nachweis seiner Unbeständigkeit besonders gut wegen der Beständigkeit und Schwerlöslichkeit des ursprünglichen Esters. So wird dieses nur in den farblosen Alkohollösungen relativ stabile Dienol-Tetrabromid schon durch viel Wasser in seine Komponenten gespalten; es fällt reiner Succinyloester aus, während das Brom wohl wegen seiner Neigung, Bromhydrat zu bilden, durch das Wasser abgespalten wird. Ähnlich zersetzt sich die frisch bereitete Eisessiglösung durch Gießen auf Eiswasser. Auch beim Verdunsten der Alkohol- und Eisessiglösungen selbst im Vakuum unter 0° bleibt im wesentlichen Succinyloester zurück, während das Brom wohl zur Bromierung der Lösungsmittel verbraucht wird. Das feste Tetrabromid ist also nicht isolierbar.

Dennoch liefert die Alkohollösung des Tetrabromids beim Schütteln mit frisch gefälltem und mit Alkohol ausgewaschenem Silberchlorid bei Ausschluß von Licht fast glatt eine Alkohollösung von

Succinylo-bernsteinester-Tetrachlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_4$, die sich in allem wesentlichen wie die des Tetrabromids verhält und in der auch das Chlor analog wie das Brom quantitativ durch Jodkalium titriert werden kann.

0.1382 g Ester: Ber. Cl 35.82. Gef. Cl 35.88.

¹⁾ B. 25, 2123 [1892].

Die beiden Tetrahaloide geben mit Ferrichlorid, eine rotbraune Farbenreaktion, während der Succinyloester bekanntlich eine rote und der Dioxy-terephthalester eine grüne Eisenchlorid-Reaktion erzeugt.

Daß die vor diesen labilen Tetrahaloiden primär zu erwartenden labilen Dihaloide nicht nachgewiesen werden können, zeigen die folgenden Versuche, nach denen diese α -Dihaloide anscheinend spontan in Tetrahaloide und freien Succinyloester übergehen.

1. Beim Schütteln von fein zerteiletem festem Succinyloester mit einer Alkohol-Lösung von 2 Atomen Brom bei 0° bleibt fast die Hälfte des in kaltem Alkohol sehr schwer löslichen Esters unverändert zurück, während, wie durch Titration festgestellt wurde, die andere Hälfte in der farblos gewordenen Lösung als Tetrabromid (natürlich neben etwas unverändert gelöstem ursprünglichen Ester) vorhanden ist. Würde sich ein Dibromid gebildet haben, so sollte der ganze Ester schon durch 2 Atome Brom verändert worden bzw. in Lösung gegangen sein, während er tatsächlich 4 Atome Brom zur Lösung als Tetrabromid braucht.

2. Aus einer Alkohol-Lösung des Tetrabromids wird durch genau 2 Mol konzentrierter wäßriger Jodkalium-Lösung, also durch Wegnahme von 2 Atomen Brom ebensowenig eine Lösung des Dibromids erhalten, sondern fast die Hälfte als regenerierter Succinyloester momentan ausgefällt und die andere Hälfte als Tetrabromid in Lösung gehalten. Daß die Alkohollösung des Tetrabromids unter gleichen Bedingungen durch Zusatz von etwas Wasser (bei Abwesenheit von 2 Mol KJ) anfangs nicht verändert wird, wurde zur Sicherheit noch konstatiert. Erst sehr langsam zerfällt es in dieser wasserarmen Lösung unter Abscheidung von Succinyloester.

Succinylo-bernsteinsäureester- β -Dichlorid, $C_{12}H_{16}O_6Cl_2$ (Strukturformel s. oben) ist erheblich beständiger, aber nur unter Einhaltung folgender Bedingungen sicher darzustellen: Man fällt den Ester aus kochend gesättigter alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz und rasches Abkühlen in feinsten Verteilung, filtriert und trocknet ihn, übergießt mit wenig Äther und leitet bei -15° Chlor bis zur bleibenden Gelbfärbung der Lösung ein. Der anscheinend unveränderte feste Ester ist fast reines Dichlorid. Es läßt sich vorsichtig aus Äther, Eisessig, Benzol und besonders gut aus warmem Essig-anhydrid in farblosen Nadelchen unverändert umkrystallisieren, wobei sich der ursprünglich gegen 98° liegende Zersetzungspunkt bis auf 106° erhöht.

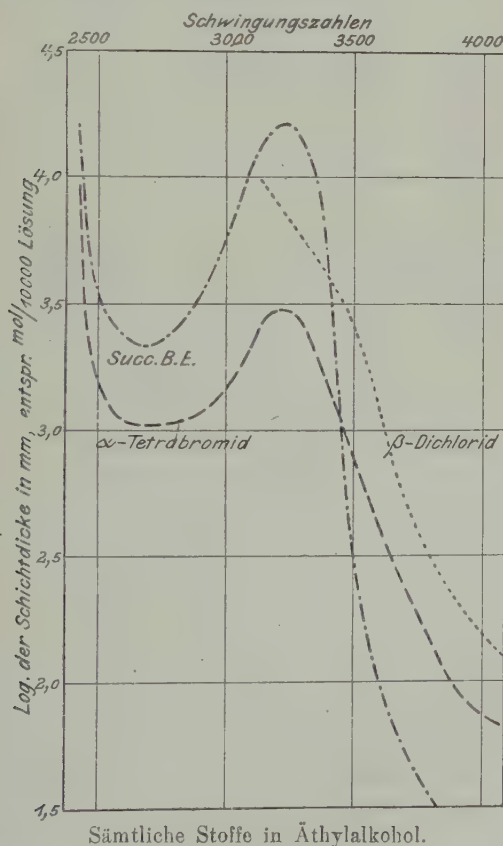
$C_{12}H_{16}O_6Cl_2$. Ber. Cl 21.69. Gef. Cl 21.48.

Das β -Dichlorid gibt im Gegensatz zu den α -Haloiden mit Ferrichlorid keine Färbung, mit Jodkalium kein Jod und mit Silberoxyd

kein Silberchlorid, auch in keinem Lösungsmittel mit Chlor ein Tetrachlorid — kurz, es verhält sich wie eine gesättigte Verbindung. Nur durch Zinkstaub und Eisessig wird es sofort glatt in Succinylobernsteinester zurückverwandelt. Da Dioxy-terephthalsäureester unter diesen Umständen unverändert bleibt, wird hierdurch bestätigt, daß sich das Dichlorid nicht von diesem, sondern vom Succinylester ableitet. Durch Erwärmen mit Alkohol sowie durch längeres Erhitzen, aber auch schon nach mehrwöchigem Stehen im Kali-Exsiccator geht es glatt und quantitativ unter Verlust von 2 Mol. HCl in reinen Dioxy-terephthalsäureester über.

Gewichtsverlust für 2HCl. Ber. 22.30. Gef. 22.21.

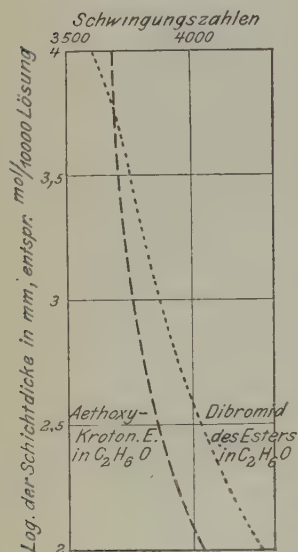
Tafel II.



Das analoge β-Dibromid konnte auch unter ähnlichen Bedingungen nicht erhalten werden; aus dem Reaktionsgemisch wurde nur Dibromchinon-dicarbonsäureester isoliert.

Der optische Vergleich dieser Haloid-Additionsprodukte hat ebenfalls, wie Tafel II zeigt, die völlige Verschiedenheit der beiden Reihen ergeben. Die α -Haloide absorbieren selektiv und sind durch die Form und Lage ihres Bandes dem Succinyloester ähnlich, das β -Dichlorid absorbiert sehr viel schwächer und nur noch allgemein.

Tafel III.



Daß auch beim Übergang eines einfacheren Enols in das echte Enol-Dibromid sich die Absorption nur wenig verändert, bestätigt Tafel III. Äthoxy-crotonester-Dibromid bleibt optisch dem Äthoxy-crotonester ähnlich. Ähnlich verhält sich auch Acetessigester-Dibromid in Alkohol zu Acetessigester in Hexan, nur daß hier die Unterschiede beider Kurven deshalb größer sind, weil Acetessigester selbst in diesem stärkst enolisierenden Medium nur zu etwa 50 % als Oxy-crotonester vorhanden ist.

Dibromide des Dioxy-terephthalsäureesters,



lassen sich nicht aus letzterem, sondern nur aus Succinylo-bernsteinester unter folgenden Bedingungen erhalten: Aus einer warm gesättigten Lösung dieses Esters wird durch Zusatz von etwa $\frac{1}{4}$ Volumen

Wasser die Hauptmenge in feiner Zerteilung gefällt; dann wird bei -10° Bromdampf unter Umschütteln durchgesaugt, bis die Lösung (durch Bildung von etwas Dibrom-chinon-dicarbonsäureester) dunkelgelb geworden ist. Die anscheinend unverändert gebliebenen, fast farblosen Nadelchen werden sofort abgesaugt, mit auf -10° abgekühltem, absolutem Äther gewaschen und sehr rasch getrocknet. Das primäre Produkt ist

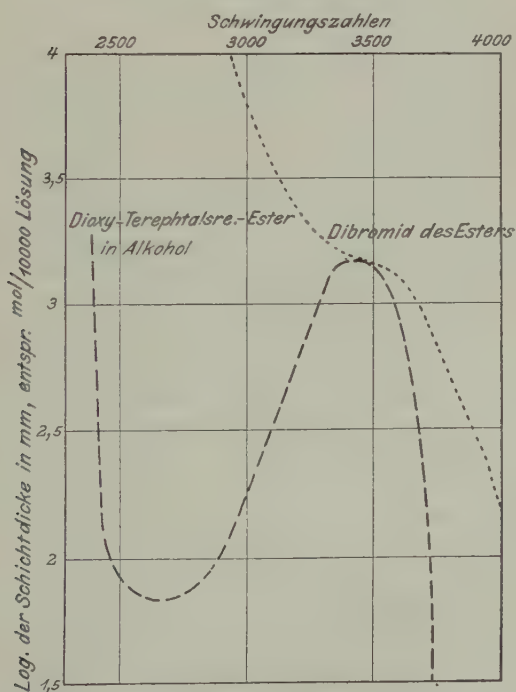
das labile oder α -Dibromid, das aber nur bisweilen bei sehr schnellem Arbeiten mit kleinen Mengen isoliert und deshalb nicht direkt, sondern nur indirekt durch seinen glatten Übergang in das stabilere Isomere analysiert werden kann. Es charakterisiert sich dadurch, daß es schon zwischen $40-50^\circ$ Brom verliert und in Dioxy-terephthalsäureester übergeht. Auch lagert es sich sehr rasch in das stabile β -Dibromid um; denn der Zersetzungspunkt des rasch getrockneten Körpers steigt schon nach etwa 15 Minuten ohne Gewichtsveränderung von $40-50^\circ$ auf 88° , wobei dann unter explosions-

artigem Aufschäumen Bromdämpfe entweichen. Das ursprüngliche Dibromid ist alsdann glatt übergegangen in

das stabile oder β -Dibromid, das also erst bei 88° in Brom und Dioxy-terephthalsäureester zerfällt. Der nach dem Aufschäumen wieder erstarrte Rückstand zeigt dann den Schmelzpunkt dieses Esters. Man erhält das β -Dibromid einfacher und anscheinend direkt, wenn man die bei der Darstellung des α -Dibromids beschriebenen Operationen bei weniger tiefer Temperatur und langsamer vornimmt. Im trocknen Zustand ist es kurze Zeit haltbar, riecht aber immer schwach nach Brom und kann auch nicht umkrystallisiert werden, sondern verwandelt sich in Berührung mit Lösungsmitteln mehr oder minder rasch in Dioxy-terephthalsäureester.

$C_{12}H_{14}O_6Br_2$. Ber. C 34,8, H 3,4, Br 38,6.
Gef. » 34,7, » 3,7, » 38,3.

Tafel IV.



Optisch ist dieses Dibromid des Dioxy-terephthalsäureesters, wie Tafel IV zeigt, dadurch interessant, daß bei seiner Bildung das sehr tiefe Band des Dioxy-terephthalsäureesters vollkommen verschwindet.

Das bereits von F. Herrmann¹⁾ aus festem Succinylo-bernsteinester und Bromdampf erhaltene Produkt ist im wesentlichen mit diesem Dibromid identisch. Daß letzteres wirklich ein Dibromid dieses Esters und nicht des ursprünglichen Succinyloesters ist, wird durch die folgenden Versuche bewiesen.

1. Bei der oben angegebenen Darstellung des Dibromids aus Succinylo-bernsteinsäureester und Brom wird Bromwasserstoff frei, was bei der Bildung von Succinylo-bernsteinsäureester-Dibromid nicht eintreten sollte.

2. Beim Schmelzen des Dibromids entweicht Brom und nicht Bromwasserstoff. Der Rückstand ist reiner Dioxy-terephthalsäureester, wie durch den Schmelzpunkt von 133° und die grüne Eisenchloridreaktion nachgewiesen wurde.

3. Aus einer frisch bereiteten, alkoholischen Lösung des Dibromids wird durch Jodkalium quantitativ die 2 Bromatomen entsprechende Jodmenge abgeschieden, was titrimetrisch mit Natriumthiosulfat bestimmt wurde.

0.1092 g Sbst: 0.0685 g Br.

$C_{12}H_{14}O_6Br_2$. Ber. Br 38.61. Gef. Br 38.52.

Das aus der Lösung abgeschiedene Produkt ist wieder reiner Dioxy-terephthalsäureester.

In alkoholischer Lösung absorbieren die Dibromide sofort Brom, aber nur unter fast ebenso rasch eintretender, bleibender Gelbfärbung. Daß hierbei, wie am Schluß des allgemeinen Teils bemerkt, die zuerst zu erwartenden Hexabromide, $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2Br_6$, in Bromwasserstoff und gelben Dibrom-chinon-dicarbonsäureester,



zerfallen, wurde durch dessen fast quantitative Isolierung bestätigt.

Das von A. Zeckendorf²⁾ bei der Oxydation des Succinyloesters durch Brom zu Dioxy-terephthalsäureester in sehr kleiner Menge erhaltene Nebenprodukt, das wegen Übersehen des Bromgehaltes von diesem Autor für ein Hydrat des letzteren Esters angesehen wurde, enthält, wie die Nachprüfung ergab, Brom, zerfällt auch beim Erhitzen in Brom und Dioxy-terephthalsäureester und ist daher wohl (weil nur 23 % Brom gefunden wurde) ein Gemisch dieses Esters mit seinem Dibromid gewesen. Jedenfalls ist das angebliche Hydrat des Dioxy-terephthalsäureesters (der damals noch als Chinon-hydrodicarbonsäureester bezeichnet wurde) aus der Literatur zu streichen.

Bei diesem Anlaß sei auch noch bemerkt, daß der ebenda von Zeckendorf aus diesem vermeintlichen Dihydrat durch Hydroxyl-

¹⁾ A. 211, 327 ff. [1882].

²⁾ B. 20, 2800 [1887].

amin in alkalischer Lösung hervorgehende Tetrahydro-dioxy-terephthal-ester¹⁾, sowie die nach Jeanrenaud²⁾ aus Dioxy-terephthalsäureester auf ähnliche Weise entstandene freie Tetrahydro-dioxy-terephthalsäure, $C_6H_6(OH)_2(COOH)_2$, nicht wieder erhalten werden konnten.

Die vorliegende Arbeit ist im wesentlichen von Hrn. Dr. Robert Andrich vollendet worden, zum Teil unter Verwertung einiger schon von Dr. D. Roberts ausgeführter Versuche.

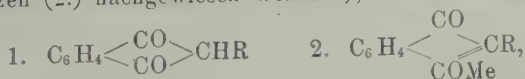
90. A. Hantzsch: Über chromoisomere Salze von Acetessigester-ähnlichen Phenol- und Enol-Derivaten.

(Eingegangen am 31. März 1915.)

Nach meinen bisherigen Untersuchungen bestehen chromoisomere Salze von Nitrophenolen und Azophenolen, sowie von Violursäuren und verwandten Oximidoketonen; nach der vorliegenden Arbeit bilden aber nicht nur derartige stickstoffhaltige, zum Teil ziemlich komplizierte Säuren bezw. Pseudosäuren, sondern auch einfachere, stickstofffreie Verbindungen, nämlich solche von Acetessigester-ähnlicher Struktur, chromoisomere Salze.

Die hier beobachteten Verhältnisse geben über die Ursache und das Wesen der Chromoisomerie von Metallsalzen besonders deutliche Auskunft. Am zweckmäßigsten wird hierbei von den Pseudosäuren, also den Ketoformen, ausgegangen.

Verbindungen von der symmetrischen Strukturformel $R.CO.CH_2.CO.R$ geben niemals chromoisomere Enolsalze. Dies ist, da die offenen Verbindungen wie Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Malonsäureester u. a. wegen der Farblosigkeit ihrer Salze für die Untersuchung ausscheiden, von mir an den aus Indandionen (1.) sich ableitenden Oxindonsalzen (2.) nachgewiesen worden³⁾; diese Salze sind sämtlich



„monochrom“, und zwar je nach der Natur des Substituenten R entweder nur gelb oder nur rot.

Verbindungen von unsymmetrischer Struktur $R_1.CO.CH_2.CO.R_2$, also z. B. Acetessigester-ähnliche Stoffe $R.CO.CH_2.COOR$, geben

¹⁾ B. 20, 2801 [1887].

²⁾ B. 22, 1280 [1889].

³⁾ A. 392, 286 [1912].

aber in vielen der direkten optischen Untersuchung zugänglichen Fällen chromoisomere Salze und zwar zwei scharf gesonderte Reihen, die natürlich nur dann direkt nachweisbar sind, wenn mindestens die stärker absorbierende Reihe farbig ist.

Diese Tatsachen können nur so erklärt werden: Symmetrische Verbindungen wie die Indandione können nur ein einziges Enol bezw. Enolsalz, unsymmetrische Verbindungen dagegen zwei strukturisomere Enole und somit auch zwei verschiedene Enolsalze liefern:



Diese letzteren werden sich natürlich auch durch Verschiedenheit der Lichtabsorption unterscheiden und danach die chromoisomeren Salze in einfachster, struktureller Formulierung darstellen. Chromoisomere Metallsalze sind also in erster Linie strukturisomere Salze, deren Anionen zwei verschiedene Bindestellen oder Bindungsmöglichkeiten für Kationen besitzen. Die Strukturformeln dieser Salze sind allerdings sekundär aus den bereits bei der Salzbildung des Acetessigesters und der Nitroparaffine¹⁾ sowie aus den in der folgenden Arbeit angeführten Gründen durch Restaffinität-Bindung zwischen dem Metall und dem ungesättigten Carbonyl-Sauerstoff zu »konjugierten« Enolsalzen mit einem hierdurch erzeugten Sechsring zu erweitern:



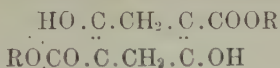
Danach könnte also bereits der Acetessigester zwei »chromoisomere« Salze liefern:



die aber natürlich beide farblos, also nicht durch das Auge zu unterscheiden sein würden, und sich als »Ultraviolett-Chromoisomere« wahrscheinlich dem direkten Nachweis ihrer Existenz deshalb entziehen würden, weil ihre der optischen Diagnose allein zugänglichen Lösungen wie die fast aller Chromoisomeren, identische Lösungsgleichgewichte erzeugen würden. So können chromoisomere Salze bei den Acetessigester-ähnlichen Stoffen erst dann beobachtet oder nachgewiesen werden, wenn die Absorption mindestens der stärker absorbierenden Reihe bis ins sichtbare Spektralgebiet übergreift; alsdann wird man zwischen einer farblosen, nur im Ultraviolett absorbierenden und einer gelben, auch im Violett absorbierenden Reihe zu unterscheiden haben, während bei noch stärkerer Absorption des Säureions auch die schwächer absorbierende Salzreihe im Sichtbaren absorbieren wird, also eine gelbe und rote Salzreihe zu erwarten ist.

¹⁾ B. 43, 3052 [1910]; 45, 85 [1912].

Genau dementsprechend verhalten sich die Salze des »verdoppelten« und zugleich ringförmigen Acetessigesters, des Succinylo-bernsteinsäureesters, dessen Struktur als Dienol gemäß der Formel



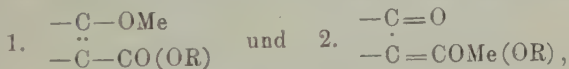
der vorangehenden Arbeit festgestellt worden ist. Er liefert erstens farblose und (allerdings nur indirekt nachweisbare) gelbe Monometallsalze, sowie zweitens gelbe und rote Dimetallsalze. Aber auch die Oxydationsprodukte des Succinyloesters, der *p*-Dioxyterephthalsäureester, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOR})_2$, und der Dioxychinon-dicarbonssäureester, $\text{C}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{COOR})_2$, liefern chromoisomere, gelbe und rote Dimetallsalze.

Alle diese Ester enthalten zwei namentlich bei der Salzbildung als Chromophor fungierende Gruppen $(\text{HO}) \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$, die sich in die isomeren Gruppen $:\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{OR}$ umlagern können. Man hat danach in diesen chromoisomeren Salzen die beiden strukturisomeren Komplexe



anzunehmen. Erstere könnte man schlechthin als Enolsalze, letztere als Äthoxy-Enolsalze bezeichnen, da sie sämtlich die Gruppe $:\text{COMe}(\text{OR})$ enthalten. Einfacher können aber die den Benzolderivaten zugehörigen Salze aus Dioxy-terephthalsäureestern unterschieden werden als:

benzoide oder Phenol-Salze chinoide oder Enol-Salze



eine Unterscheidung, die wegen ihrer Allgemeinverständlichkeit auch auf die chromoisomeren Salze des den Dihydro-benzolderivaten zugehörigen Succinylo-bernsteinsters und des stets chinoiden Dioxy-chinon-dicarbonssäureesters übertragen werden möge.

Von diesen Isomeren sind die schwächer farbigen die Phenolsalze und die stärker absorbierenden die Enolsalze, was für die Dioxy-terephthalsäure-Derivate folgendermaßen nachgewiesen werden kann:

Nach den Ergebnissen der anschließenden Arbeit existieren schon die freien Dioxy-terephthalsäureester in zwei Chromoisomeren, einer farblosen und einer gelben Reihe. Die farblosen Ester sind wegen ihrer optischen Identität mit den echten Dimethoxy-terephthalsäureestern, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{COOR})_2$, die wahren Dioxyester, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOR})_2$ und die gelben Isomeren die chinoiden Enolester. Und da nun sowohl die wahren Phenole als auch die Enole wie Acetessigesters bei der Salzbildung ihre Absorption verstärken (worüber später eine genauere

Untersuchung folgen wird), so bildet der farblose Phenolester die gelben Salze, und der gelbe Enolester die roten Salze. Erstere sind also die Phenolsalze, letztere die Enolsalze.

Aus der Untersuchung der in allen Medien löslichen chromoisomeren Dioxy-terephthalsäureester folgt ferner, daß auch diese chromoisomeren Komplexe, wie in allen analogen Fällen, noch zu Valenzisomeren zu erweitern sind:



Hiernach unterscheiden sich die benzoiden und chinoiden Formen nur durch Allodesmie (Wechsel der Lage von einfachen und doppelten Bindungen) innerhalb eines beiden gemeinsamen Sechsrings, also nicht prinzipiell, sondern nur graduell; was dem geringen Unterschied der Farben (gelb und rot) entspricht.

Von jedem der oben erwähnten Dioxy-dicarbonsäureester könnten sich wegen des Vorhandenseins zweier chromophorer Komplexe drei verschiedene Salzreihen ableiten:

1. Dibenzoiden Salze von schwächster Absorption bzw. gelber Farbe.

2. Benzoid-chinoiden Salze von mittlerer Absorption bzw. oranger Farbe.

3. Dichinoiden Salze von stärkster Absorption bzw. roter Farbe.

Doch sind meist nur gelbe und rote Salze, und zwar fast stets in scharf gesonderten Formen, isoliert worden; nur bei den Salzen des Dioxy-chinon-dicarbonsäureesters finden sich auch Anzeichen der Existenz von orangen Formen.

Hervorzuheben ist noch Folgendes: Der Succinyl-bernsteinester ist bekanntlich kein Benzolderivat, wohl aber der Dioxy-terephthalsäureester. Dennoch sind die chromoisomeren Dimetallsalze beider Ester gelb und rot. Der Benzolring wirkt also nicht, wie es nach den bekannten Entwicklungen H. Kauffmanns zu erwarten wäre, auxochrom in dem Sinne, daß die Salze des Benzolderivats dunkler farbig sind als die des entsprechenden Nicht-Benzolderivats. Das Auftreten bzw. die Vertiefung der Farbe bei der Salzbildung beruht vielmehr primär, entsprechend meinen Entwicklungen, auf der Bildung neuer, stärker absorbierender Atomkomplexe außerhalb des Benzolringes. Daß der Benzolring sekundär auxochrom wirkt und in welchem Sinne, wird bei den später zu veröffentlichenden genauen optischen Vergleichen der Salzlösungen beider Ester erörtert werden.

Die Salze der Dioxy-terephthalsäure schienen nach den Literaturangaben ebenfalls bisweilen farbig zu sein und in Chromoisomeren zu existieren; doch sind zufolge der Nachprüfung alle Salze der Dioxy-terephthalsäure mit farblosen Metallionen im reinen Zustand farblos; die anscheinend gelbe bis braune Farbe wird nur durch Oxydation in alkalischer Lösung hervorgerufen oder vielmehr vorgetäuscht.

Daß nur die Salze des Dioxyesters farbig, die der Dioxysäure aber farblos sind, rührt im wesentlichen davon her, daß bei der Salzbildung der Säure das Carbonyl-Sauerstoffatom bereits seine gesamte Restaffinität mit dem benachbarten Metallatom abgesättigt hat $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Me}$, so daß durch weitere Salzbildung am Phenolrest (z. B. beim Salz $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O Na})_2(\text{COO Na})_2$) nicht, wie bei den Estern, durch Vermittlung dieses Sauerstoffatoms der stärker absorbierende (chromophore) Sechsring erzeugt werden kann.

Bisweilen sind die hier behandelten Chromoisomeren nicht durch Isolierung zweier verschiedenfarbiger Formen ein und desselben Salzes direkt, sondern nur indirekt nachweisbar. Deshalb sind jetzt noch zu behandeln

die indirekten Nachweise von Chromoisomerie bei Metallsalzen.

1. Wie ich gezeigt habe, sind alle Alkali- und Erdalkali-Salze einer farbigen Säure von unveränderlicher Konstitution selbst bei sehr ungesättigter Natur des Säureions (z. B. der Oxindon-Reihe) in festem Zustand »monochrom« und in Lösung fast isospektisch¹⁾; wie ich ferner kürzlich nachgewiesen habe, besitzen auch die farblosen Alkali- und Erdalkalisalze farbloser Säuren im Ultraviolett praktisch identische Absorptionsspektren²⁾. Die Kationen Cs, Rb, K, NR_4 , Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg bringen also keine durch die hier verwendeten Methoden nachweisbaren spezifischen optischen Effekte hervor. Man kann daher auch bei Abwesenheit zweier chromoisomerer Salze indirekt auf Chromoisomerie schließen durch den Nachweis der Verschiedenfarbigkeit verschiedener Alkali- oder Erdalkalisalze ein und derselben Säure.

Erstes Beispiel: Fast alle wasserfreien Dimetallsalze des Dioxy-terephthalsäureesters (K-, Na-, Ba-, Mg-Salz) sind gelb, nur das wasserfreie Ca-Salz ist zinnoberrot wie die meisten krystallwasserhaltigen Salze. Dies genügt nach obigem zu dem Schlusse: daß diese

¹⁾ A. **392**, 286 [1912] und Ph. Ch. **84**, 321 [1913].

²⁾ Ph. Ch. **86**, 624 [1914].

Salze, trotz Fehlens eines in zwei chromoisomeren Formen existierenden Salzes, in gelben und zinnoberroten Isomeren existieren. Danach fehlt also wenigstens bisher die gelbe Form beim Calciumsalz, die rote Form bei den übrigen Salzen.

Zweites Beispiel: Das Dihydrat des Calciumsalzes von Succinyl-bernsteinester ist gelb, das Dihydrat des Bariumsalzes und Magnesiumsalzes carmoisinrot. Dadurch wird analog die Existenz zweier chromoisomerer (einer gelben und einer carmoisinroten) Reihen der Dimetallsalze dieses Esters bewiesen.

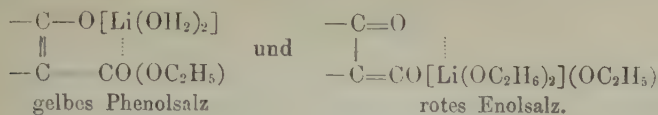
Drittes Beispiel: Salicylaldehyd, das als Formylphenol mit der Gruppe $\text{HO}:\text{C}:\text{C}:\text{CHO}$ ebenfalls hierher gehört, bildet, wie ich schon vor längerer Zeit ¹⁾ gezeigt habe, zwar ein gelbes neutrales Kaliumsalz, aber ein farbloses, neutrales Ammoniumsalz. Dies genügt also nach obigem zu dem indirekten Nachweis, daß auch die Salicylaldehydsalze in zwei Chromoisomeren, als farblose Phenolsalze und gelbe Enolsalze, existieren, gemäß den beiden Formeln: $\text{H}_4\text{NO}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CHO}$ und $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CH}:\text{OK}$.

2. Da alle Hydrate und Alkoholate von farblosen Alkali- und Erdalkali-Salzen auch farblos sind, also die Addition dieser Medien keine wahrnehmbaren optischen Effekte hervorbringt, und da Oxy-carbonsäureester bzw. deren Ionen entweder überhaupt keine Hydrate oder Alkoholate, oder höchstens ebenfalls solche ohne optische Veränderung erzeugen, so darf man schließen: Wenn das Hydrat eines Alkali- oder Erdalkalisalzes eine andere Farbe besitzt als das entsprechende Alkoholat (oder ein Additionsprodukt mit einer anderen farblosen Komponente, z. B. Chloroform), so liegt ein zweiter indirekter Nachweis von Chromoisomerie vor: die beiden verschiedenfarbigen Salze der hier behandelten Ester gehören alsdann zwei strukturisomeren Reihen an.

Erstes Beispiel: Das Dilithiumsalz des Succinyl-bernsteinesters ist als Dihydrat gelb, als Dialkoholat carmoisinrot. Von den beiden Additionsprodukten gehört also das gelbe Hydrat zu den gelben Phenolsalzen und das rote Alkoholat zu den roten Enolsalzen. Oder genauer: die beiden verschiedenen Lösungsmittel (Wasser und Alkohol) sind beide am Lithium gebunden und in dieser Bindungsweise optisch ebenso wenig verschieden wie z. B. eine wäßrige Lösung von Lithiumhydrat und eine alkoholische Lösung von Lithiumalkoholat. Der verschiedene optische Effekt wird vielmehr dadurch hervorge-

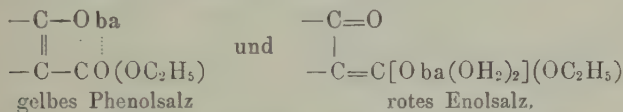
¹⁾ B. **39**, 3089 [1906].

bracht, daß das Lithium an zwei verschiedene Sauerstoffatome gebunden ist; entsprechend den Formeln:



3. Ein weiterer, ähnlich zu begründender Nachweis von Chromoisomerie ist dann gegeben, wenn ein wasserfreies Alkali- oder Erdalkalisalz eines Phenol- oder Enol-Derivats eine andere Farbe besitzt als sein Hydrat oder Alkoholat.

Beispiel. Das Dihydrat des Barium-Succinylobernsteinesters ist licht carmoisinrot, dagegen das wasserfreie Salz gelb, während das wasserfreie und das hydratische Calciumsalz gelb ist; woraus folgt, daß das wasserfreie gelbe Bariumsalz und sein rotes Dihydrat zwei strukturverschiedenen Reihen angehören, gemäß den Formeln:



Denn der Einwand, daß das gelbe Bariumsalz durch bloße Hydratisierung rot werde, erledigt sich dadurch, daß das gelbe Calciumsalz durch dieselbe Hydratisierung gelb bleibt.

4. Endlich ist für derartige Salzreihen Chromoisomerie dann indirekt nachgewiesen, wenn sie im festen Zustande eine andere Farbe besitzen als in wäßrigen oder alkoholischen Lösungen.

Beispiel. Die reinen Monoalkalisalze des Succinylobernsteinesters sind bisher nur farblos erhalten worden, geben aber gelbe wäßrige Lösungen. Dieser anscheinend bathochrome Effekt des Lösungsvorganges zeigt also die Existenz einer den farblosen Monometallsalzen isomeren gelben Reihe von Monometallsalzen an, die allerdings nur in Lösung, also wohl nur in Form von wasserreichen Hydraten zu existieren scheint. Denn die bei der Lösung auftretende Farbvertiefung kann auch hier nicht durch bloße Hydratisierung ohne sonstige chemische Veränderung hervorgebracht werden, weil durch Hydratisierung die meisten roten Dimetallsalze des Succinyloesters gelb, also heller farbig werden. Durch bloße Hydratisierung kann also nicht im ersteren Falle die Farbe vertieft und im letzteren Falle aufgehellt werden; das Wasser beeinflußt wegen seiner verschiedenen Wirkung die Farbe zweier nächst verwandter Salze nur indirekt: durch Addition an das Metall werden Metallhydrat Ionen erzeugt, und letztere können ebenso wie die einfachen Metall-Ionen mit ein und demselben

Anion bald die schwächer, bald die stärker absorbierenden chromoisomeren Salze erzeugen.

Zweites Beispiel. Auch die wasserfreien sauren Alkalisalze des Salicylaldehyds sind wie die des Succinyloesters farblos, bilden aber gleichfalls gelbe wäßrige und alkoholische Lösungen. Daraus folgt, daß auch die sauren Salicylaldehydsalze in einer farblosen und einer gelben Reihe bestehen, welche letztere allerdings fast nur in Lösung, aber doch ausnahmsweise (als Halbhydrat des Natriumsalzes) auch in festem Zustande existiert. Das an das Natrium addierte Wasser schützt also das feste gelbe Enolsalz vor seiner Isomerisation zu dem sonst stabilen farblosen Phenolsalz.

Experimenteller Teil.

A. Salze des Succinylo-bernsteinsäure-äthylesters (nach Dr. R. H. Clark und Dr. R. Andrich).

Bereits von F. Herrmann ¹⁾ sind zahlreiche Salze des Succinylo-bernsteinesters beschrieben worden; doch sind seine Angaben über ihre Farbe bisweilen zu berichtigen, weil die Dimetallsalze häufig durch Produkte der Oxydation des Esters in alkalischer Lösung verunreinigt und die Monometallsalze bisweilen durch Spuren der roten Dimetallsalze angefärbt waren. Die reinen Monoalkalisalze werden aus der ätherischen Lösung des Esters durch Zusatz einer Lösung von knapp 1 Atom, die reinen Dialkalisalze durch Zusatz einer Lösung von reichlich 2 Atomen Alkalimetall in Alkohol gefällt; beide müssen möglichst rasch bei Luftabschluß filtriert und getrocknet werden. Zur Darstellung der viel beständigeren Erdalkalisalze wurden die frisch gefällten, noch in Äther-Alkohol-Suspension befindlichen Alkalisalze mit den wäßrigen Lösungen der Erdalkalichloride bei 0° unter Luftabschluß geschüttelt und die so erhaltenen Fällungen wie oben isoliert. Daß diese Salze nicht merklich zu den Salzen des Dioxysterephthalsäureesters oxydiert worden waren, ergab sich daraus, daß sie beim Ansäuern reinen Succinylo-bernsteinester regenerierten.

Von diesen reinen Salzen sind

Farblos die von F. Herrmann als rosa beschriebenen (weil durch Dimetallsalz verunreinigten) Monometallsalze aller Alkalimetalle, die sich aber in Wasser und Alkohol mit intensiv gelber Farbe lösen, also als Hydrate und Alkoholate auch in einer gelben Form bestehen (s. oben unter indirekten Nachweisen von Chromoisomerie).

¹⁾ A. 211, 327 [1882].

Gelb das Dihydrat des Dilithiumsalzes und Calciumsalzes, sowie die meisten wasserfreien Dimetallsalze, darunter auch das wasserfreie Calciumsalz.

Carmoisinrot die meisten übrigen Hydrate und Alkoholate der Dimetallsalze.

Kalium- und Natriumsalze wurden wegen ihrer Hygroskopizität und Unbeständigkeit nicht genauer untersucht, sondern nur die viel stabileren Lithium- und Erdalkali-Salze. Zur Analyse wurden sie in $1/10$ -Salzsäure verrührt, nach einigem Stehen der abgeschiedene Succinyloester abfiltriert und die nicht neutralisierte Salzsäure mit Natron titriert.

Dilithiumsalze. Carmoisinrotes Dialkoholat; fällt aus der alkoholischen Lösung des Esters durch Überschuß einer Lösung von Lithiumhydrat in Alkohol; wurde bei Luftabschluß filtriert, mit Alkohol und Äther ausgewaschen; wird über Chlorcalcium gewichtskonstant und verliert den Alkohol bei ca. 90° .



Gelbes Dihydrat entsteht aus dem roten Dialkoholat beim Stehen an der Luft und wird bei 100° wasserfrei.

Gewichtsverlust beim Übergang von Dialkoholat in Dihydrat:

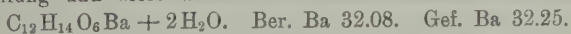
Ber. 15.57. Gef. 15.83.

Gewichtsverlust des Dihydrats bei 100° , für $2\text{H}_2\text{O}$:

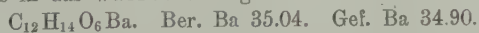
Ber. 11.79. Gef. 11.09.

Das aus beiden Salzen durch Erwärmen entstehende wasser- und alkoholfreie Dilithiumsalz ist ziegelrot und demnach wohl ein Mischsalz von gelbem und carmoisinrotem Salz, weil man diesen Farbenton durch Mischen von gelbem Dihydrat und carmoisinrotem Dialkoholat herstellen kann. Merkwürdig ist auch, daß das entwässerte Salz an der Luft nicht wie das Alkoholat in das Dihydrat übergeht.

Bariumsalze. Das licht carmoisinrote primär erhaltene Salz ist, schwefelsäuretrocken, ein Dihydrat. Der lichte Farbenton ist durch seine feine Zerteilung und diese wieder durch seine minimale Löslichkeit bedingt.



Bei 90° geht es in das wasserfreie gelbe Salz über.



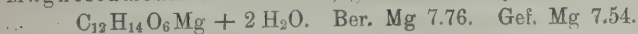
Calciumsalze. Das Dihydrat fällt sofort gelb aus.



Bei 100° geht es in das gleichfalls gelbe wasserfreie Salz über.

Gewichtsverlust = $2\text{H}_2\text{O}$. Ber. 10.9. Gef. 10.4.

Magnesiumsalze. Das rote, gelatinöse Dihydrat ist luftbeständig.



Bei 100° liefert es das wasserfreie gelbe Salz.

Ber. Mg 8.75. Gef. Mg 8.55.

B. Salze des *p*-Dioxy-terephthalsäure-äthylesters
(nach Dr. R. H. Clark und Dr. R. Andrich)

sind von F. Herrmann nur in zinnoberroten Formen beschrieben worden, treten aber, namentlich wasserfrei, auch in gelben Formen auf, wie folgende Übersicht zeigt:

Rot: $\text{Li}_2\text{-Salz} + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ Ba-Salz + $2\text{H}_2\text{O}$ Ca-Salz ohne H_2O Mg-Salz + $2\text{H}_2\text{O}$.
Gelb: $\text{Li}_2\text{-Salz ohne H}_2\text{O}$ Ba-Salz ohne H_2O — Mg-Salz ohne H_2O .

Die Salze wurden unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie die des Succinylo-bernsteinsäureesters dargestellt.

Lithiumsalze. Das zinnoberrote Dialkoholat fällt aus alkoholischer Lösung mikrokristallinisch nieder und ist über Chlorcalcium gewichtskonstant.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Li}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Ber. Li 3.91. Gef. Li 3.90.

An der Luft geht es langsam, bei 90° rasch in das alkoholfreie gelbe Salz über.

Gewichtsverlust von $2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: Ber. 25.7. Gef. 25.5.

Bariumsalze. a) Rotes Dihydrat, schwefelsäuretrocken.

Ber. Ba 32.30. Gef. Ba 32.56.

b) Gelbes wasserfreies Salz, bei 100° entwässert.

Ber. Ba 35.25. Gef. Ba 35.43.

Calciumsalz; direkt rot und wasserfrei erhalten.

Ber. Ca 13.77. Gef. Ca 13.65.

Magnesiumsalze. a) Rotes Dihydrat, chlorcalciumtrocken.

Ber. Mg 7.79. Gef. Mg 7.88.

b) Gelbes wasserfreies Salz, bei 90° entwässert.

Ber. Mg 8.81. Gef. Mg 8.72.

Dichlor-dioxy-terephthalsäureester liefert, wie bestätigt wurde¹⁾, nie rote, sondern nur gelbe Dimetallsalze, daneben aber außer den gelben Monometallsalzen auch farblose Salze, und zwar nur mit Trialkylaminen.

Die Salze der *p*-Dioxy-terephthalsäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$, schienen nach den Literaturangaben²⁾ ebenfalls in Chromoisomeren zu existieren; denn die meisten werden als gelb, bisweilen auch als bräunlich, dagegen das Zinksalz als farblos beschrieben; auch das Tetranatriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{ONa})_2(\text{COONa})_2$, soll eigentümlich dichroitisch sein. Diese Angaben sind indes unrichtig. Die angeblich gelbe bis bräunliche Farbe der Salze wird nur durch Verunreinigungen, bzw. durch die rapide Oxydation der Dioxy-terephthalsäure in alkalischer Lösung hervorgerufen. Denn wenn man die in Wasser leicht löslichen Salze aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Natrium- oder Kaliumalkoholat sofort ausfällt und bei Luftabschluß rasch trocknet, so werden

¹⁾ B. 39, 3100 [1906].

²⁾ A. 211, 337.

sie fast stets farblos erhalten; auch die Tetrametallsalze krystallisierten beim Eindunsten der stark alkalischen Lösungen im Vakuum farblos. Die übrigen, schwerer löslichen Salze wurden aus konzentrierten, frisch bereiteten Lösungen der Alkalisalze ebenfalls meist farblos gefällt. Alle anfangs fast farblosen Salz-Lösungen werden an der Luft rasch gelb, entfärben sich aber dann wieder durch Schütteln mit Zinkstaub¹⁾, um sich freilich nach dem Filtrieren wieder zu färben.

So wurden völlig farblos erhalten:

Mono- und Dikaliumsalz, Dinatriumsalz, Diammoniumsalz, Alkylammoniumsalze, Bariumsalz, Zinksalz; Tetrakalium- und Tetranatriumsalz.

Wenn die übrigen Salze dennoch meist schwach gelbstichig blieben, so kann dies nur daran liegen, daß sie, wegen zu großer Löslichkeit, von Spuren der gelben Oxydationsprodukte sehr schwer zu trennen sind.

Die Salze entsprechen also sämtlich den üblichen benzoiden Formeln $C_6H_2(OH)_2(COO Me)_2$ und $C_6H_2(OMe)_2(COO Me)_2$.

C. Salze des Dioxy-chinon-dicarbonsäureesters (nach Dr. V. Eyre).

Der gelbe Dioxychinon-dicarbonsäureester, $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$, erzeugt ebenfalls chromoisomere Salze, und zwar auch eine gelbe und eine rote Reihe.

In wäßriger Lösung läßt er sich im Unterschiede vom Succinylbernsteinester und Dioxy-terephthalsäureester mit Phenolphthalein und Alkali als zweibasische Säure titrieren, freilich wegen seiner rötlich gelben Eigenfarbe nicht ganz scharf.

Auf 1 Mol. Ester. Ber. 2KOH 27.4. Gef. 28.5.

Die bei stufenweiser Neutralisation zuerst entstehenden Monometallsalze sind in Lösung rot, die alsdann entstehenden Dimetallsalze in Lösung gelb; daher werden die gelben Lösungen des Esters durch Alkali, Ammoniak und Amine erst rot und dann wieder gelb.

Im festen Zustande sind die meisten Salze, namentlich alle Salze farbloser anorganischer Basen, rein gelb; doch treten verschiedene Alkylammoniumsalze auch in roten Formen auf, allerdings meist nur in Verbindung mit dem Lösungsmittel, aus dessen ebenfalls roten Lösungen sie krystallisieren. Die Salze des Ammoniaks, Mono- und

¹⁾ Dieses inzwischen von W. Pauly (A. 383, 300) beschriebene Verfahren, z. B. zur Herstellung farbloser Lösungen von Hydrochinon in Alkali ist von uns schon zwei Jahre früher (siehe die Dissertation von R. H. Clark, Leipzig 1909) mit Erfolg angewendet worden.

Dimethylamins, des Anilins und Piperidins sowie auch des Tetrapropylammoniums sind unter allen Bedingungen rein gelb. Dagegen krystallisieren die Salze des Trimethylamins, Tripropylamins, Pyridins und Dimethylanilins nur aus Wasser, Alkohol und Äther rein gelb, geben aber mit Chloroform oder Benzol orange bis rote Lösungen, deren Farbe der direkt zu erhaltenden Lösungen des Dioxyesters in Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin gleicht; sie scheiden sich aus diesen roten Lösungen auch mit ebensolcher Farbe, zugleich aber mit einem Gehalt an Krystallchloroform bzw. Krystallbenzol aus, und geben unter Verwitterung wieder die ursprünglichen gelben Salze. Das neutrale Tetramethylammoniumsalz besteht endlich in einer gelben und einer roten Form, die sich ohne Gewichtsverlust in einander verwandeln lassen. Dadurch wird bestätigt, daß auch die vorher erwähnten roten Salze ihre Farbe nicht etwa ihrem Gehalt an Krystallbenzol usw. verdanken; letzteres ist also für die Farbe an sich ebenso bedeutungslos als das Krystallwasser.

Diammoniumsalz; wird durch Ammoniak rein gelb aus allen indifferenten Lösungen des Esters gefällt. Schwer löslich in Wasser, neutral reagierend.

Ber. 2NH_3 10.7. Gef. 2NH_3 10.5.

Mono- und Dimethylammoniumsalz verhalten sich genau so.

Trimethylammoniumsalze.

1. Gelbes Salz, $\text{C}_6\text{O}_2(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2[\text{OH.N}(\text{CH}_3)_3]_2$. Die ätherische Lösung des Esters färbt sich beim Einleiten von trockenem Trimethylamin zuerst rötlich, wird beim weiteren Durchleiten von Amin wieder gelb und scheidet dann ein rein gelbes neutrales Salz aus, das sich in Wasser mit gelber Farbe und neutraler Reaktion leicht löst.

Für $2\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Ber. 29.35. Gef. 28.1, 28.7.

2. Rotes Salz, $\text{C}_6\text{O}_2(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2[\text{OH.N}(\text{CH}_3)_3]_2 + \text{C}_6\text{H}_6$, wird aus der beim Einleiten des Amins rot gewordenen Benzollösung des Esters mit 1 Mol. Krystallbenzol gewonnen; an der Luft und im Exsiccator wird es sehr langsam, beim Übergießen mit Ligroin oder Äther sofort unter Verlust des Benzols gelb.

Analyse des benzolhaltigen Salzes:

Ber. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 24.6. Gef. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 25.0, 25.4.

» C_6H_6 16.3. » C_6H_6 15.8.

Auch das feste gelbe Salz wird unter Benzol erst rötlich und schließlich unter Aufnahme von 1 Mol. Benzol rein rot. Nach 1 Tag wurde gefunden: Gewichtszunahme (C_6H_6). Ber. 16.3. Gef. 14.6.

Ein oranges Mischsalz wird als Chloroformverbindung aus der Chloroformlösung des Esters gefällt, verliert aber sehr rasch sein Chloroform und wird dabei wieder gelb. Rot ist auch das neutrale Pyridinsalz (Ester + $2\frac{1}{2}$ Py), das aus der Pyridinlösung durch Ligroin gefällt wird (ber. Py 41.0, gef. Py 41.6).

Bei etwa 60° geht es unter Abgabe von Pyridin in das auch direkt erhältliche gelbe Mono-Salz (Ester + 1 Py) über. (Ber. Py 21.8, gef. Py 21.3.)

Tetramethylammoniumsalze.

1. Gelbes Salz wird aus der konzentrierten alkoholischen Lösung des Esters nach vorsichtigem Neutralisieren mit 33-prozentigem wäßrigen Tetramethylammoniumhydrat durch Zusatz von Äther krystallinisch gefällt.

2. Rotes Salz entsteht bisweilen schon direkt bei der eben erwähnten Fällung der gelben Lösung und stets aus dem frisch gefällten gelben Salze beim längeren Verweilen unter der Fällungsflüssigkeit. Schon in einigen Sekunden bildet es sich aus dem gelben Salze durch Übergießen mit Benzol; nach Abdunsten des Benzols erhält man, und zwar ohne Gewichtsänderung, reines rotes Salz, das dann auch unter Äther nicht (wie das rote Trimethylaminsalz) wieder gelb wird. — Die rückläufige Umwandlung: rotes Salz $\rightarrow$ gelbes Salz gelingt, ebenfalls ohne Gewichtsänderung, durch gelindes Erwärmen und langsam sogar beim längeren Verweilen an der Luft.

Beide Salze lösen sich in Wasser gelb, enthalten darin also das gelbe Salz. Da beide Lösungen optisch identisch sind und auch neutral reagieren, sind die beiden festen Salze Chromoisomere.

91. A. Hantzsch: Die Chromoisomerie der *p*-Dioxy-terephthalsäure-Derivate als Phenol-Enol-Isomerie.

(Eingegangen am 31. März 1915.)

Daß der Dioxy-terephthalsäureester, $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2$, das Oxydationsprodukt des Succinyl-bernsteinsäureesters in zwei Modifikationen, einer farblosen, überaus labilen und einer gelbgrünen, stabilen Form, besteht, ist schon vor 33 Jahren von F. Herrmann¹⁾ entdeckt worden; ähnliche Beobachtungen sind später von mir und meinen Schülern²⁾ bei den Dihalogenderivaten $C_6X_2(OH)_2(COOR)_2$ gemacht worden. Bereits vor 27 Jahren haben F. Herrmann und ich versucht, die Farbverschiedenheit dieser bisherigen sogenannten „physikalisch-Isomeren“ durch Verschiedenheit der Konstitution, also chemisch durch Isomerie zu erklären³⁾. Die ursprüngliche, von mir geteilte Auffassung F. Herrmanns dieser Chromoisomerie als einer Strukturisomerie zwischen farblosen Hydrochinondicarbonsäureestern, $C_6R_2(OH)_2(COOR)_2$, und farbigen Chinon-hydrodicarbonsäureestern, $C_6R_2O_2(COOR)_2, H_2$, (also in jetziger Ausdrucksweise einer Keto-Enol-Isomerie) ist allerdings

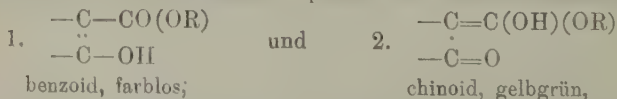
¹⁾ A. 211, 327 [1882].

²⁾ Zeckendorf, B. 20, 1308, 2796 [1887]. Böniger, B. 21, 1758 [1888].

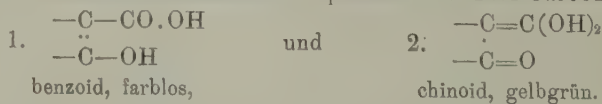
³⁾ B. 20, 2802 [1887].

nicht aufrecht zu erhalten; was zuerst von J. U. Nef¹⁾ ausgesprochen und später von mir selbst²⁾ bestätigt worden ist. Wenn jedoch Nef gleichzeitig behauptet (l. c. S. 271), es sei »absolut kein Grund mehr, Tautomerie oder Desmotropie bei dieser Körperklasse anzunehmen« und erklärt, »die verschiedenen Modifikationen dieser Substanzen sind einfach physikalisch-Isomere oder polymorphe Stoffe«, so waren diese Sätze schon mit der damals bereits von mir hervor-
gehobenen Tatsache nicht vereinbar, daß je nach der Natur der Medien farblose und gelbe Lösungen ein und desselben Dioxy-terephthalsäure-derivats bestehen können. Und in Folgendem wird einwandfrei nachgewiesen werden, daß die sogenannte Polymorphie Nefs tatsächlich doch nach F. Herrmann und mir eine Isomerie ist, und daß gegen-
über der weiteren Behauptung Nefs, »auch die gefärbten Verbindungen sind unbedingt Benzolderivate«, unsere ursprüngliche Auffassung zu Recht besteht: Nur die farblosen Dioxy-terephthalsäure-Derivate sind Benzolderivate; die gelben »Modifikationen« sind tatsächlich doch Chinoderivate. Und so gilt dasselbe auch für die von Nef zur Stütze seiner Ansicht herangezogenen, teils farblosen, teils farbigen Pyromellitsäure-Derivate: wie am Schluß gezeigt werden wird, gehören nur erstere einer benzoiden, letztere aber einer chinoiden Reihe an.

Die Chromoisomerie der freien Dioxy-terephthalsäuren und ihrer Ester ist der in der vorangehenden Arbeit behandelten Chromoisomerie ihrer Salze ganz analog, stellt aber den viel seltneren und noch nie genau untersuchten Fall einer solchen Isomerie von freien Säuren oder eigentlich Derivaten freier Phenole dar. Es handelt sich hier also, wenn man von den normalen Benzolderivaten, den Phenol-carbonsäure-Derivaten ausgeht, um einen Übergang des ursprünglichen Phenolwasserstoffatoms an das ursprüngliche Carbonyl in der Gruppe COOC_2H_5 wodurch das echte, farblose Benzolderivat (s. Formel 1). in ein farbiges (gelbes) Chinoderivat (s. Formel 2) übergeführt wird. Danach besteht also für die Dioxy-terephthalsäure-Derivate eine »Phenol-Enol-Isomerie«; die Dioxy-terephthalsäure-Ester sind strukturisomer als echte od. Phenol-Carbonsäureester pseudo- od. Enol-Carbonsäureester



und die freien Dioxy-terephthalsäuren sind isomer als
echte od. Phenol-Carbonsäuren pseudo- od. Enol-Carbonsäuren.



¹⁾ A. 258, 261.

²⁾ B. 39, 3099 [1906].

Begründet wird diese Auffassung erstens durch die Entdeckung zweier scharf gesonderter Formen des Dichlor-dioxy-terephthalsäure-dimethylesters, $C_6Cl_2O_2H_2(COOCH_3)_2$, einer farblosen und einer gelben, die im Unterschiede von allen bisher bekannten Chromoisomeren beide sehr beständig sind und alle Eigenschaften echter Isomere aufweisen. Zweitens durch die genaue Untersuchung seiner Lösungen. Dieselben sind je nach der Natur der Medien farblos oder gelb, entsprechen also dem farblosen und gelben Methylester; sie sind optisch mit den Lösungen des nur in der farblosen Form stabilen Äthylesters identisch und enthalten danach, zufolge meiner an letzteren durchgeführten Bestimmungen ¹⁾, stets monomolekulare Ester; woraus folgt, daß auch die in den gelben Lösungen enthaltenen gelben Ester nicht Polymere (geschweige denn nach J. U. Nef Polymorphe), sondern wahre Isomere der farblosen Ester sind. Ferner wird zufolge der genauen optischen Untersuchung die Farbe und vor allem auch die Gesamtaborption dieser Lösungen von freien Phenolderivaten mit beweglichen Wasserstoffatomen ganz ähnlich wie die der Lösungen von Keto-Enol-Isomeren z. B. von Acetessigester, durch die Natur der Lösungsmittel sehr stark und auch durch Temperaturverschiedenheit sehr merklich verändert, während in scharfem Gegensatz hierzu alle Derivate der Dioxy-terephthalsäure-Ester, in denen die Phenol-Wasserstoffatome durch unbewegliche organische Reste ersetzt sind, also die bereits bekannten Diacylderivate, $C_6Cl_2(O.CO.CH_3)_2(COOR)_2$ und die noch unbekannten Dialkylderivate, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOR)_2$, in allen Medien und bei allen Temperaturen zwischen 0° und ca. 110° optisch so gut wie konstant sind. Da also die Absorption der freien Phenole unter denselben Bedingungen, unter denen die der strukturell unveränderlichen Phenolderivate konstant bleibt, sehr stark verändert wird, so müssen diese optischen Veränderungen der Phenolcarbonsäureester auf einer chemischen Veränderung beruhen, und zwar auf einer intramolekularen Verschiebung dieser beweglichen Wasserstoffatome, da die optische Veränderlichkeit mit deren Ersatz durch unbewegliche Alkyle oder Acyle verschwindet. Ferner sind die farblosen Lösungen der Dioxy-terephthalsäureester (in wäßrigem Methylalkohol) mit den Lösungen der Dimethoxy-Ester, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOR)_2$, optisch fast identisch; die in den farblosen Lösungen enthaltenen farblosen Ester sind also die echten benzoiden Phenol-Formen von der obigen Formel (1). Die farbigen, gelben Ester sind nun aber ebenfalls Säuren, also Hydroxylderivate und nicht ketonartige Chinonhydroderivate; dies folgt daraus, daß sie gleich den ersteren Salze zu bilden vermögen; denn den zwei

¹⁾ A. 384, 138.

chromoisomeren Phenol-Estern entsprechen die bereits beschriebenen zwei chromoisomeren Salzreihen¹⁾. Dieser Bedingung kann aber nur die obige Formel (2) genügen, in der das bewegliche saure Phenolwasserstoffatom an das Carbäthoxyl gewandert ist und dadurch die Gruppe C(OH):C.CO(OR) in die Gruppe .CO:C:C(OH)(OR) verwandelt hat. Da hierdurch die Bindungsverhältnisse im Benzolring verschoben werden und gleichzeitig ein chinoider Komplex, $\text{C}_6\text{=C(OH)(OR)}$ erzeugt wird, sind diese Isomeren der echten Benzol-derivate farbig. Während aber die Lösungen ein von der Natur der Medien und der Temperatur abhängiges Lösungsgleichgewicht der Phenol-Enol-Isomeren darstellen (das erst später genauer behandelt werden wird), sind die beiden festen Methyl-Ester scharf gesonderte Individuen, die keine Mischkrystalle oder feste Lösungen zu bilden vermögen. Der farblose Ester ist also das homogene Phenol und der gelbe Ester das homogene Enol.

Die Strukturformeln der beiden isomeren Atomkomplexe der Phenol- und Enolformen:



sind jedoch zu den folgenden beiden Nebenvalenz- oder Konjunktions-Formeln:



zu erweitern, in denen durch Restaffinität zwischen den ungesättigten Carbonylsauerstoffatomen und den abdissoziierbaren Wasserstoffatomen heterocyclische Ringe geschlossen und »konjugierte« Phenol- bzw. Enol-Derivate gebildet werden. Von den für diese Formeln sprechenden Gründen seien hier nur folgende angeführt: Erstens würden die beiden Isomeren nach ihren »benzoiden« und »chinoiden« Strukturformeln sehr verschieden sein; sie sind aber einander auch optisch (s. Tafel I) in ihren farblosen und gelben Lösungen sehr ähnlich und nur durch die Lage (Verschiebung), nicht aber durch die Form ihrer Absorptionskurven verschieden. Dementsprechend sind die obigen Nebenvalenzformeln der beiden Isomeren gar nicht prinzipiell, sondern nur graduell verschieden: Gemeinsam ist beiden derselbe Sechsring, und verschieden nur die Lage der einfachen und

¹⁾ Siehe die vorhergehende Arbeit.

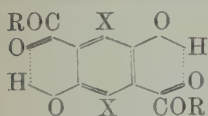
doppelten bzw. Nebenvalenz-Bindungen. Beide Formeln unterscheiden sich also nur durch »Allodesmie« und sind einander so ähnlich, wie es die beiden Isomeren optisch tatsächlich sind.

Zweitens würden die Enolsäuren nach ihren einfachen Strukturformeln die sonst nur in indifferenten Verbindungen nachgewiesene, also nicht saure Gruppe $C(OH)_2$ enthalten ¹⁾. Dieser Widerspruch verschwindet ebenfalls in den obigen Nebenvalenzformeln, da in diesen je eines dieser Wasserstoffatome ebenso wie bei den isomeren Phenolcarbonsäuren durch Nebenvalenzbindung mit dem Carbonylsauerstoff sauer wird.

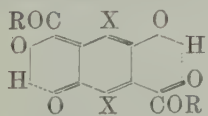
Eine dritte Tatsache, die für diese Nebenvalenz-Formeln spricht, nämlich der charakteristische optische Unterschied zwischen Hydroxyl- und Methoxyl-Derivaten einerseits und den zugehörigen Acetylderivaten andererseits, soll in einer besonderen Arbeit behandelt werden.

Die gelben Enolester sind also die ersten Repräsentanten der nach K. H. Meyer ²⁾ im Methan-tricarbonsäureester in sehr kleiner Menge enthaltenen desmotropen Estergruppe $C:C(OH)(OR)$; und die gelben Enolsäuren enthalten die nach O. Rothe ³⁾ bei der Racemisierung aktiver α -Oxysäuren vorübergehend anzunehmende desmotrope Carboxylgruppe $C:C(OH)_2$. Diese »Oxy-Enole« werden aber, wie auch alle einfachen Enole, z. B. das Enol des Acetessigesters, nur in Form der konjugierten Komplexe $CO \cdot CR:C(OH)OR$ bzw. $CO \cdot CR:C(OH)_2$, also nur als Sechsringe mit Nebenvalenzbindung existenzfähig sein.

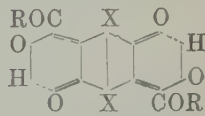
Berücksichtigt man endlich, daß die beiden desmotropen Gruppen in allen Dioxy-terephthalsäure-Derivaten zweimal vorhanden und in einen C_6 -Ring eingefügt sind, so würden drei Isomere möglich sein:



1. Benzoides
Diphenole



2. Monochinoide
Phenol-Enole



3. Dichinoide
Di-Enole.

Die farblosen Formen sind natürlich wegen ihrer optischen Identität mit den Dimethoxy-Estern, $C_6X_2(OCH_3)_2(COOR)_2$, sicher benzoid nach der Formel (1); und die gelben Formen höchstwahrscheinlich einfache Chinoide von der Formel (2) und nicht

¹⁾ Daß die Hydrate von Carbonsäuren, z. B. der Oxalsäure, wirkliche Hydrate und nicht Trihydroxylverbindungen $C(OH)_3$ sind, habe ich mit E. Scharf optisch nachgewiesen (B. 46, 3570 [1913]).

²⁾ B. 45, 2867 [1912].

³⁾ B. 47, 845 [1914].

dichinoide Dienole von der Formel (3), weil diesen letzteren eine unter ähnlichen Bedingungen bisher noch nicht sicher nachgewiesene *para*-Bindung zukommen würde. Doch soll die gelbe Reihe der Einfachheit wegen stets als die chinoide oder Enol-Reihe bezeichnet und sogar im Text bisweilen entsprechend durch die gekürzten Dienol-Formeln $C_6X_2O_2[C(OH)(OR)]_2$ bezeichnet werden, da die Phenol-Enolformeln (2) bei ähnlicher Kürzung undeutlich werden würden.

Die isomeren

Dichlor-dioxy-terephthalsäure-Dimethylester,

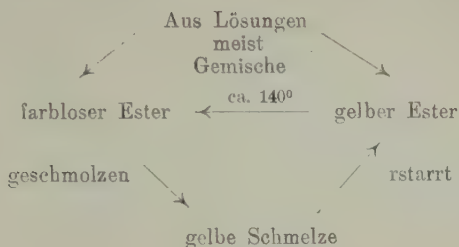
veranschaulichen nach der Untersuchung von Dr. Robert Andrich am deutlichsten die Eigenschaften der farblosen Enolform und der gelben Enolform, sowie deren wechselseitige Beziehungen. Denn während von allen anderen verschiedenfarbigen Formen der Dioxy-terephthalsäure-Derivate, auch von den entsprechenden Äthylestern, die eine Reihe so labil ist, daß sie nur vorübergehend isoliert und nicht direkt untersucht werden kann, sind die beiden Formen des Dichlor-Methylesters annähernd gleich stabil. Der Methylester wird aus Succinylo-bernsteinsäure-methylester genau nach dem für den Äthylester beschriebenen Verfahren¹⁾ erhalten. Während aber der gelbe Äthylester in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan in den weißen übergeht, ist der gelbe Methylester beliebig lange haltbar. Der farblose Methylester krystallisiert ausschließlich aus einer siedend gesättigten ätherischen Lösung beim raschen Abkühlen und beim Ausfällen der Methylalkohollösung mit Wasser; dagegen erhält man den gelben Ester aus der Äthylalkohollösung durch Ausfällen mit Wasser. Aus denselben Medien scheiden sich bei langsamem Verdunsten ebenso wie aus den anderen üblichen Lösungsmitteln fast stets beide Formen nebeneinander ab. Sie bilden aber alsdann, wie auch unter den sogleich zu behandelnden Bedingungen ihrer wechselseitigen Übergänge, stets scharf gesonderte Individuen, lassen sich also leicht mechanisch durch Auslesen von einander trennen.

Für die Übergänge der Isomeren in festem Zustande gilt Folgendes: Glatt entsteht der weiße Ester aus dem gelben durch Erhitzen. Die Entfärbung ist bei 100° allerdings selbst nach vielen Stunden noch nicht zu beobachten, setzt aber bei 135° rasch ein und verläuft bei 140° fast momentan, ohne daß die Substanz sich verflüssigt. Erst bei 177° schmilzt der farblose Ester, aber zu einer gelben Flüssigkeit, und aus dieser entsteht beim Abkühlen die gelbe Form, die also im gelben Schmelzfluß ausschließlich vorhanden zu sein scheint. Dennoch

¹⁾ Hantzsch und Zeckendorf, B. 20, 1312 [1887].

erstarrt der gelbe Schmelzfluß, wenn man ihn mit einer Spur der farblosen Form berührt hat, von diesen Impfstellen aus zu dem farblosen Ester.

Diese Übergänge lassen sich kurz etwa folgendermaßen darstellen:



Vom Standpunkte der Phasenlehre zeigen diese Umwandlungen verschiedene Merkwürdigkeiten, die weiter verfolgt werden sollen.

Da sie sich, wie besonders festgestellt wurde, ohne Gewichtsveränderungen vollziehen, konnte sich die Analyse auf die des farblosen Esters beschränken.

$C_{10}H_8O_6Cl_2$. Ber. Cl 24.0. Gef. Cl 23.9.

Chemische Unterschiede zwischen dem farblosen und dem gelben Ester ließen sich bisher, wohl wegen ihres leichten wechselseitigen Überganges, nicht feststellen: es entstand stets nur ein einziges (das unter den Reaktionsbedingungen stabile) Produkt, so z. B. durch Ammoniakgas nur das gelbe Ammoniumsalz.

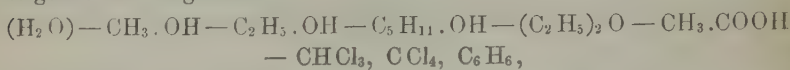
Der längst bekannte Dichlor-dioxy-terephthalsäure-Diäthylester ist in der farblosen Form so viel stabiler, daß die gelbe Form nur vorübergehend aus sehr konzentrierter heißer Benzollösung im festen Zustande erhalten werden konnte, aber schon beim Versuche, sie zu isolieren, in die farblose Form übergang.

Auch Dibrom-dioxy-terephthalsäure-Methyl- und Äthylester sind der Existenz der gelben Form nicht wesentlich günstiger. Dagegen verhalten sich die Methyl- und Äthylester in allen Lösungen optisch identisch, so daß für die genauere Untersuchung der Absorptionsspektren häufig der leichter zugängliche Äthylester an Stelle des Methylesters verwendet worden ist.

In allen Medien werden die beiden Formen auch bei den tiefsten Temperaturen sofort identisch; die Farbe der Lösungen wechselt von farblos bis tief gelb.

Die auch bei anderen Isomeriepaaren, z. B. bei den Keto-Enol-Isomeren, nachgewiesene Verschiebung der Lösungsgleichgewichte durch Lösungsmittel und Temperaturen können aber hier bei dem Gleichgewicht (farbloser Phenolester $\rightleftharpoons$ gelber Enolester) direkt be-

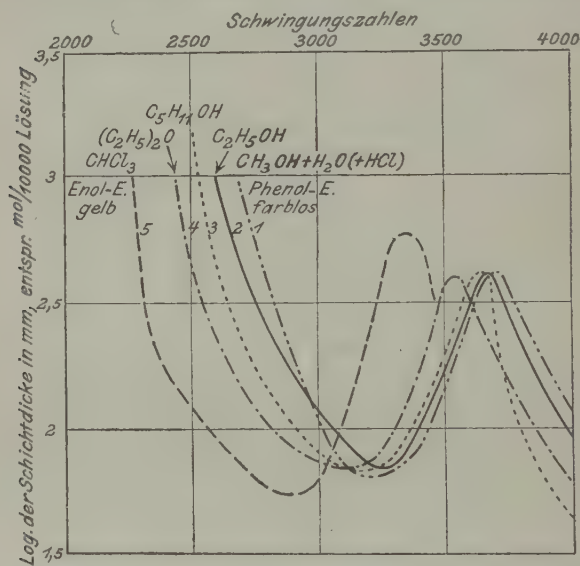
obachtet werden. Denn wie schon der Augenschein lehrt, aber vielfach auch durch die hier nicht wiedergegebenen Molekularextinktionen ziffernmäßig ausgedrückt werden kann, nimmt die Farbindensität, also die Konzentration des gelben Enolesters auf Kosten des farblosen Phenolesters bei gleicher Verdünnung zu mit der folgenden Reihenfolge der Lösungsmittel:



wobei allerdings reines Wasser, das die am schwächsten absorbierenden Lösungen erzeugen würde, wegen seines minimalen Lösungsvermögens ausscheidet und nur in Form von Wasser-Alkoholgemischen verwendet werden konnte. Diese Reihenfolge entspricht übrigens nur

Tafel I.

Dichlor-dioxy-terephthalsäure-Ester in verschiedenen Lösungen.



1. In $CH_3.OH + H_2O (+HCl \text{ fast identisch})$.
2. In $C_2H_5.OH$.
3. In $C_5H_{11}.OH$.
4. In $(C_2H_5)_2O$.
5. In $CHCl_3$.

mit Ausnahme von Äther und Eisessig der der Dielektrizitätskonstanten. Genauer werden diese optischen Veränderungen durch die auf Tafel I für die wichtigsten Lösungen angeführten Spektren angezeigt. Wie man sieht, verschieben sich die Absorptionsspektren in derselben Reihenfolge, und zwar recht erheblich, nach dem Rot zu, bleiben aber auch bei stärkster Verschiebung immer noch einander äußerst ähnlich.

Betrachten wir zunächst die extremsten, also die praktisch farblosen und die am intensivsten gelben Lösungen, so läßt sich aus deren Absorptionsspektren folgern, daß die Lösung in wäßrigem Methylalkohol nur den farblosen Phenolester, und andererseits die Lösung in Chloroform fast nur den gelben Enolester enthält. Ersteres wird bereits dadurch angedeutet, daß die Absorption der Lösung in reinem Methylalkohol durch Zusatz von Wasser trotz starker Veränderung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums nur noch ganz schwach nach dem Ultraviolett zu verschoben wird, und daß diese wäßrig-methylalkoholische Lösung alsdann durch Zusatz von Salzsäure optisch konstant bleibt; bewiesen wird dies durch den Vergleich mit den Lösungen der strukturell unveränderlichen Phenolform, die fixiert ist in dem bisher noch unbekannten

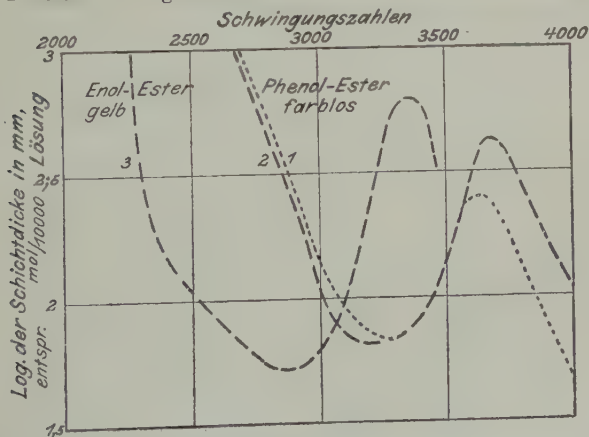
Dichlor-dimethoxy-terephthalsäure-Äthylester,
 $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$.

Er wurde aus dem gelben Dikaliumsals des Dichlordioxyesters durch mehrtägiges Kochen mit überschüssigem Methyljodid (eventuell in ätherischer oder methylalkoholischer Verdünnung), viel besser aber durch Digerieren des Salzes mit Dimethylsulfat erhalten. Krystallisiert aus Alkohol in rein weißen Nadelchen vom Schmp. 177° , ist in den meisten Medien leicht und mit stark blaugelber Fluoreszenz, aber auch in Chloroform und Benzol völlig farblos löslich.

Ber. Cl 20.22. Gef. Cl 19.98.

Tafel II.

Farbloser und gelber Dichlor-dioxy-terephthalsäure-Ester.



1. Dimethoxy-Ester, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOR)_2$.
2. Echter Dioxy-Ester, $C_6Cl_2(OH)_2(COOR)_2$ (in $CH_3OH + H_2O + HCl$).
3. Pseudo-dioxy-Ester, $C_6Cl_2O_2[C(OH)(OR)]_2 =$ Enolester (in $CHCl_3$).

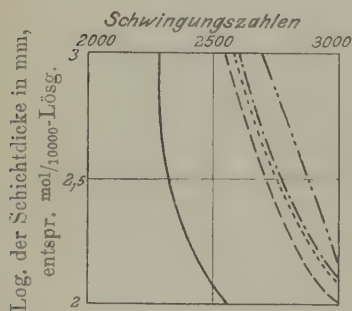
Der Dimethoxy-Ester ist auch entsprechend der Unveränderlichkeit seiner chemischen Konstitution in allen Lösungen optisch bis auf unwesentliche Abweichungen konstant und nach Tafel II mit der Lösung des Dioxy-Esters in wäßrigem Methylalkohol bis auf eine als Versuchsfehler erkenntliche Abweichung und eine etwas größere Differenz im äußersten Ultraviolett (die in diesem empfindlichsten Spektralgebiet häufig beobachtet wird) optisch identisch. Daraus folgt also mit Sicherheit, daß die farblose Form des Dioxyesters dieselbe »benzoid« Struktur besitzt wie der Dimethoxyester $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOR)_2$, also der wahre Phenolester, $C_6Cl_2(OH)_2(COOR)_2$ ist.

Daß andererseits die intensiv gelben Lösungen in Chloroform, Tetrachlormethan und Benzol fast nur die gelbe Form enthalten, wird dadurch sehr wahrscheinlich, daß die auch durch Molekularextinktionen exakt vergleichbare Farbintensität von der Chloroformlösung bis zur Benzollösung nur noch ganz wenig zunimmt. Die Spektren dieser Lösungen lassen sich deshalb weniger gut vergleichen, weil schon Chloroform von etwa $3600 \mu\mu$ an selbst absorbiert (weshalb der Ultraviolett-Ast der Chloroform-Kurve nicht ausgezogen worden ist) und Benzol bekanntlich noch stärker absorbiert.

Auch die optische Untersuchung des Temperatureffekts führt zu demselben Ergebnis. Wie schon der Augenschein zeigt, werden die Lösungen in Alkoholen beim Erwärmen deutlich gelber,

das Isomeriegleichgewicht wird also durch Temperatursteigerung zugunsten des gelben Enolesters verschoben. Dementsprechend verschiebt sich auch, wie die Tafel III für die Äthylalkohollösung zeigt, die Absorptionskurve beim Erwärmen auf 60° nach links, also nach der Kurve des Enolesters und umgekehrt beim Abkühlen auf 0° nach rechts, also nach der des Phenolesters hin. Dagegen bleibt sowohl die Kurve der farblosen Lösung in Methylalkohol + Wasser als auch die der gelben Lösung in Chloroform von $0-60^\circ$ un-

Tafel III.



$C_6Cl_2O_2H_2(COOR)_2$ in $C_2H_5.OH$.
 — bei 0° bei 15° --- bei 60° .
 Ester in $CH_3.OH + H_2O$ ——— (farblos).
 Ester in $CHCl_3$ ——— (gelb).

verändert. Die optische Konstanz dieser beiden extremen Lösungen zeigt also an und bestätigt, daß in beiden praktisch fast kein Isomerie-Gleichgewicht vorhanden ist, sondern daß in wäßrigem Methylalkohol nur Phenolester und in Chloroform fast nur Enolester existiert.

Die Methylester der Dibrom- und Dijod-dioxy-terephthalsäure, die analog den bereits bekannten Äthylestern dargestellt wurden ¹⁾, verhalten sich nicht wie der Dichlormethylester, sondern wie der Dichloräthylester; sie sind also bei gewöhnlicher Temperatur ausschließlich als die farblosen Phenolderivate beständig und werden nur je nach der Natur der Lösungsmittel ähnlich dem Dichlormethylester mehr oder minder weitgehend zu den gelben Enolderivaten isomerisiert, die sich aber im festen Zustande nicht erhalten lassen.

Der farblose Dibrom-Methylester, $C_6Br_2(OH)_2(COOCH_3)_2$, gibt bei 205° ohne Zersetzung eine gelbe Schmelze, die beim Erstarren aber rasch wieder farblos wird; der Dijodester, $C_6J_2(OH)_2(COOCH_3)_2$, zersetzt sich bei 188°. Der Charakteristik des längst bekannten Dichlor-äthylesters ist nichts Neues hinzuzufügen.

Wesentlich anders verhalten sich die halogenfreien gewöhnlichen Dioxy-terephthalsäureester.

Gleich dem Äthylester ist auch der Methylester in der farblosen Phenol-Form nur im Dampfzustand bzw. beim unmittelbaren Übergang des Dampfes in den festen Zustand, also durch Sublimation — zu erhalten, verwandelt sich aber sehr leicht spontan in die gelbgrüne Enolform ²⁾.

Somit konnten die optischen Eigenschaften der echten Dioxy-terephthalsäureester, $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2$, nur aus denen des Dimethoxyderivates abgeleitet werden, in dem der Phenoltypus strukturell fixiert ist.

Dimethoxy-terephthalsäureester, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$, schon von J. U. Nef ³⁾ isoliert, wird aus dem zinnoberroten Dikaliumsalz des Dioxy-terephthalsäureesters am besten durch Erwärmen mit Dimethylsulfat auf die beim Dichlorderivat beschriebene Weise vom Schmp. 102° gewonnen. Er ist viel leichter löslich als der gelbe ψ -Dioxy-terephthalsäureester, auch ziemlich reichlich in heißem Wasser. Alle diese Lösungen sind ebenfalls farblos, aber von grünlichblauer Fluorescenz.

$C_{14}H_{18}O_6$. Ber. C 60.00, H 6.42.
Gef. » 59.67, » 6.33.

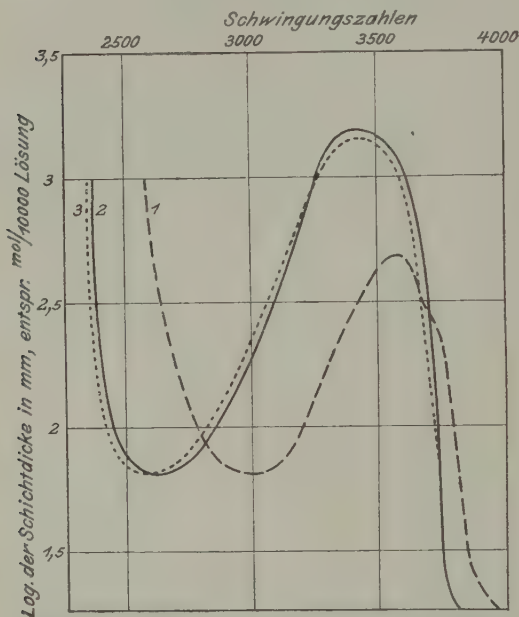
¹⁾ M. Böniger, B. 21, 1758 [1888]; Guinchard, B. 32, 1742 [1899].

²⁾ Es mag daran erinnert werden, daß der reine Ester nicht, wie der aus Succinylo-bernsteinester durch Brom direkt erhaltene, durch Dibrom-chinondicarbonsäureester verunreinigte Ester gelb, sondern gelbstichig grün ist. (B. 39, 3101 [1906].)

³⁾ A. 258, 297

Dagegen sind alle Lösungen des freien sogenannten Dioxyterephthalsäureesters im Unterschiede von denen des Dimethoxyesters gelbgrün; sie absorbieren nach Tafel IV auch weit stärker, sind aber — auch im Unterschiede von denen des chlorierten Dioxyesters —

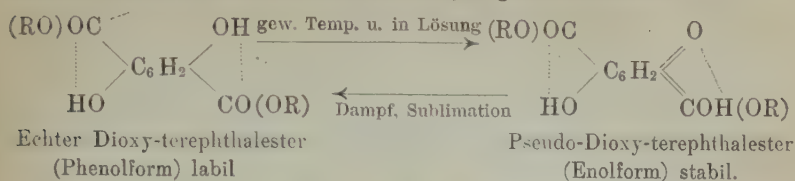
Tafel IV.
Sogenannte Dioxy-terephthalsäure-Ester.



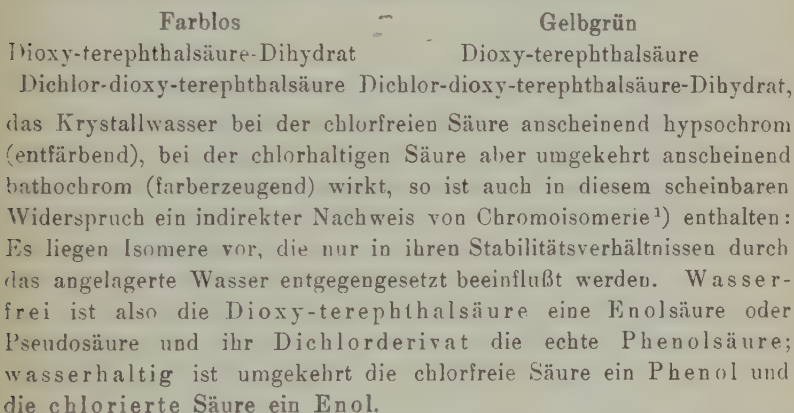
1. Dimethoxy-Ester, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOR)_2$ in allen Lösgn.
2. Pseudo-dioxy-Ester, $C_6H_2O_2[C(OH)(OR)]_2$ in $CH_3.OH$.
3. » » » » » in $CHCl_3$.

in allen Medien unabhängig vom Lösungsmittel von gleichartig gelbgrüner Farbe und sogar in so verschiedenen Medien, wie Methylalkohol und Chloroform, optisch nur äußerst wenig verschieden. Somit ist auch in allen Medien praktisch fast nur der gelbe Enolester gelöst, sogar in Methylalkohol, obgleich letzterer beim chlorierten Dioxyester fast nur die farblose Phenolform herstellt. Auch durch Erhitzen wird die Farbe der Lösungen des Dioxy-terephthalsäureesters nicht merklich vertieft. Nach alledem liegt also das Lösungsgleichgewicht der beiden Isomeren unter allen Bedingungen praktisch so gut wie vollständig und unveränderlich auf Seite des chinoiden Enol-

esters. Die isomeren Dioxy-terephthalsäureester sind also durch besonders einfache gegenseitige Beziehungen gekennzeichnet:



Dioxy-terephthalsäure und Dichlor-dioxy-terephthalsäure existieren ebenfalls, wie längst bekannt, in je einer farblosen und einer gelben Form, die sich aber durch An- oder Abwesenheit von Krystallwasser unterscheiden, also streng genommen nicht isomer sind. Da jedoch entsprechend der folgenden Zusammenstellung:



In Lösungen verhalten sich die beiden Säuren hinsichtlich ihrer Isomerieverhältnisse sehr ähnlich wie ihre Ester; die Dichlorsäure also ähnlich den Dichlorestern, die halogenfreie Säure ähnlich den halogenfreien Estern.

Dichlor-dioxy-terephthalsäure bildet also nach Tafel V wie die Dichloresters Lösungsgleichgewichte, deren Lage von der Natur der Medien wie die der Ester abhängig ist; nur scheiden von den Lösungsmitteln Chloroform, Benzol u. a. wegen Unlöslichkeit der Säure aus, während dafür Wasser und verdünnte Säuren hinzukommen.

Die Lösungsmittel ordnen sich also nach Zunahme der Farbintensität der gelösten Säure wie folgt:

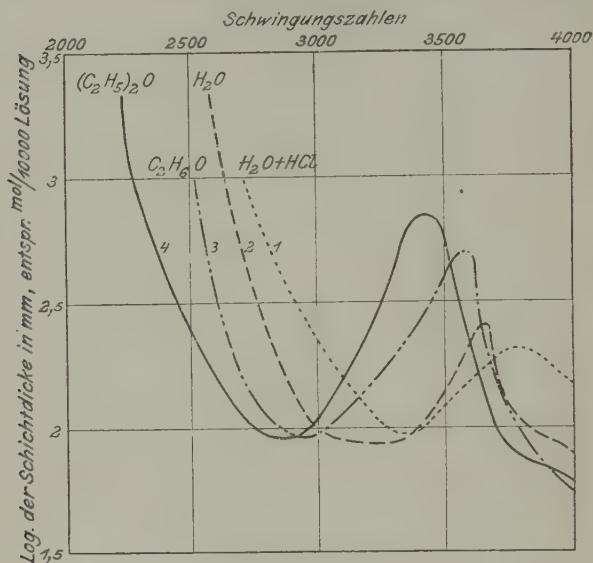
Verdünnte Säuren — Wasser — Alkohole — Äther.

¹⁾ Siehe die vorhergehende Arbeit.

Die Säure-Tafel V ist somit der Ester-Tafel II ganz ähnlich; insbesondere absorbiert die Dichlor-Säure in verdünntem Chlorwasserstoff sehr ähnlich wie die Dichlor-Ester in verdünntem Methylalkohol,

Tafel V.

Dichlor-dioxy-terephthalsäure in verschiedenen Lösungen.



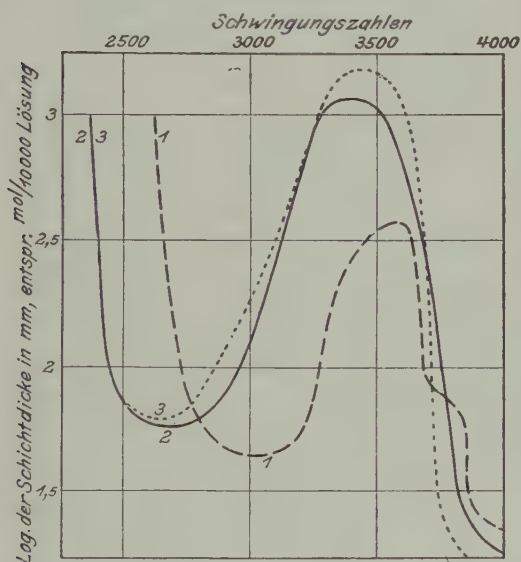
1. in $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ 2. in H_2O 3. in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 4. in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
Echte Säure. Pseudo-Säure.

wodurch wieder angezeigt wird, daß in diesen Medien Säure und Ester praktisch nur als farblose Phenolformen $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2$ gelöst sind. Ebenso ist die Säure in Äther optisch sehr ähnlich den Estern in Chloroform, wonach in diesen Medien fast nur die farbigen chinoiden Enolformen gelöst sind. In Zusammenhang hiermit ist es bemerkenswert, daß überhaupt nur das gelbgrüne Dihydrat mit Äther eine gelbgrüne Lösung ergibt, während die farblose, wasserfreie Säure sich auch in wasserhaltigem Äther kaum löst.

Die nicht chlorierte einfache Dioxy-terephthalsäure, die, wie oben erwähnt, im festen Zustande gelb, aber als sehr unbeständiges Dihydrat farblos ist, bildet im Unterschied zur Dichlorsäure, aber in Analogie mit ihren chlorfreien Estern in allen Medien, in denen sie sich überhaupt löst, also auch in wäbrigem Methylalkohol, der sonst die Existenz der farblosen Formen am meisten begünstigt,

nur gelbe Lösungen. Die große optische Ähnlichkeit zwischen der gelben sogenannten Dioxy-terephthalsäure und ihren gelben Estern sowie die große optische Differenz beider von ihren konstitutiv unveränderlichen, farblosen Phenolderivaten, der nach J. U. Nef¹⁾ dargestellten Dimethoxy-terephthalsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$ und dem vorher (s. Tafel IV) behandelten Dimethoxyester wird auf Tafel VI dargestellt. Im Unterschied zu den farblosen Lösungen der Dimethoxy-Derivate absorbieren die sogen. Dioxyverbindungen weit stärker und in allen Medien fast identisch. So ist z. B. die Kurve der gelben

Tafel VI.
Sogenannte Dioxy-terephthalsäure.



- 1 ——— Echte Dimethoxy-Säure $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$
- 2 ——— sogen. Dioxy-Säure in $CH_3OH = \Psi$ -Säure.
- 3 - - - - - sogen. Dioxy-Ester in $CHCl_3 = \Psi$ -Ester.

Lösung der sogen. Dioxysäure selbst in dem in der Dichlorreihe am stärksten »phenolisierend« wirkenden wäßrigen Methylalkohol fast identisch mit der Kurve des Dioxyesters in dem in der Dichlorreihe sehr stark »enolisierend« wirkenden Chloroform. Da also alle diese Lösungen ein »Gelb« von fast gleicher Qualität und Intensität enthalten, sind in ihnen auch chemisch fast nur die gelben Enolformen, und nicht Gleichgewichte zwischen Enol- und Phenolformen enthalten, wie

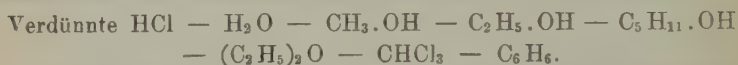
¹⁾ A. 258, 298.

in den Lösungen der Dichlorderivate. Dioxy-terephthalsäure und ihre Ester sind also in allen Lösungen praktisch »Pseudo-Dioxyterephthalsäure-Derivate«.

Zusammenfassung. Die Dioxy-terephthalsäure-Derivate bestehen in farblosen, echten Phenolformen und gelben Pseudo- oder Enol-Formen. Die Stabilität der beiden Isomeren wird schon durch geringe strukturelle Veränderungen sehr stark beeinflußt.

Die farblose Phenolform und die gelbe Enolform ist nur beim festen Dichlor-Methylester bei gewöhnlicher Temperatur annähernd gleich beständig; vom Dichlor-Äthylester und den Dibrom- und Dijodestern sowie von der Dichlor-dioxy-terephthalsäure ist nur die farblose Form, von den halogenfreien Dioxy-terephthalestern und der Dioxy-terephthalsäure umgekehrt nur die gelbe Form stabil; doch ist die farblose Enolform der Säure und die gelbe Enolform der Dichlorsäure als Dihydrat zu fixieren.

Lösungsmittel stellen im allgemeinen ein Gleichgewicht beider Isomeren her und verschieben dasselbe stets von der Seite der farblosen Phenolformen auf die der gelben Enolformen in der Reihenfolge:



Das Gleichgewicht liegt in Chloroform und Benzol bei allen Stoffen sehr weit, wahrscheinlich praktisch fast vollständig auf Seite der gelben Enolformen, in Wasser und Methylalkohol meist fast vollständig auf Seite der farblosen Phenolformen; nur die einfache Dioxy-terephthalsäure und ihre Ester bleiben auch in Methylalkohol und Wasser so gut wie vollständig als die im festen Zustand ausschließlich stabilen gelben Enolformen bestehen. Diese vorläufig noch völlig regellos erscheinenden Veränderungen der Stabilität der festen Chromoisomeren bei nur geringen Veränderungen der Konstitution, wie sie auch schon zwischen Methyl- und Äthyl-Äther der Dichlorsäure auftreten, schließen eine bestimmte chemische Erklärung und Formulierung zurzeit noch aus, wie nur an einem Beispiel erläutert werde: Wenn durch Chlorierung der Dioxy-terephthalsäureester die farblosen Phenolformen $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2(\text{COOR})_2$ gegenüber den gelben Enolformen $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2[\text{C}(\text{OH})(\text{OR})]_2$ stabiler werden, so wird dies wohl hauptsächlich dadurch veranlaßt, daß die eingetretenen Chloratome die beweglichen Wasserstoffatome anziehen und in der Phenolform festhalten. Dennoch wäre es nicht schon jetzt angebracht, dies durch Formeln mit Valenzzersplitterung, wie sie von H. Kauffmann neuerdings, z. B. bei den Chlor-essigsäuren¹⁾ immer komplizierter gestaltet werden, zum

¹⁾ Z. a. Ch. 81, 83—96 [1913].

Ausdruck zu bringen. Denn da schon die gelbe Form des Dimethylesters viel stabiler ist als die kaum isolierbare gelbe Form des Diäthylesters, da also die Wirkung des Chlors schon durch die geringfügigste chemische Änderung, nämlich die Größe der Alkyle in einer homologen Reihe, sehr stark beeinflusst wird, so handelt es sich in diesen und analogen Fällen, also wohl auch bei Halogenfettsäuren, um so komplizierte Resultanten optischer und chemischer Effekte, daß die Versuche, sie formell darzustellen, mindestens verfrüht sind.

Als ein allgemeiner wichtiges einfaches Ergebnis dieser Arbeit darf der folgende Satz bezeichnet werden: Methoxyl und Hydroxyl sind — auch bei ihrer Auffassung als Auxochrome in Verbindung mit Benzolresten und chromophoren Gruppen — optisch von (fast) gleicher Wirksamkeit, was gegenüber den von H. Kauffmann¹⁾ ausgesprochenen Sätzen: »Methoxyl und die andern ähnlichen Gruppen sind von geringerer Wirksamkeit als Hydroxyl« und »Alkylierung des Hydroxyls schwächt dessen auxochrome Funktionen« zu betonen ist. An sich, d. i. bei Unveränderlichkeit der Struktur, wird sogar, wie zu erwarten, die Absorption durch Alkylierung des Hydroxyls etwas stärker; was allerdings wegen des sehr geringen optischen Effekts nur bei sehr schwach absorbierenden Stoffen, z. B. den Fettsäureestern im Vergleich mit den freien Fettsäuren, deutlich hervortritt²⁾. Wesentlich stärkere Farbe und Absorption einer Hydroxylverbindung im Vergleich mit der Methoxylverbindung ist also nicht nach H. Kauffmann durch gesteigerte Valenzzersplitterung, sondern stets durch konstitutive Änderung und meist durch Umlagerung zu erklären — wie gerade an den Dioxyterephthalsäure-Derivaten einleuchtend zu erweisen ist. Auch hier schien allerdings nach H. Kauffmann Methoxyl ein schwächeres Auxochrom zu sein, als Hydroxyl, da Dimethoxy-terephthalsäureester farblos und sogenannter Dioxy-terephthalsäureester gelb ist. Da aber Dichlor-dioxy-terephthalsäure(methyl)-ester nicht nur in einer gelben, sondern auch in einer farblosen Form besteht, und da dieses »Chromoisomere«, $C_6Cl_2(OH)_2(COOCH_3)_2$, mit dem dichlorierten Dimethoxyester, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOCH_3)_2$, optisch so gut wie identisch ist, so sind auch hier die Gruppen OCH_3 und OH Auxochrome von wesentlich gleichem optischen Effekt und die anscheinenden Ausnahmen auf Isomerisation (zum gelben Enolester) zurückzuführen.

Hiernach bestätigen auch die älteren Untersuchungen J. U. Nefs³⁾ über die Derivate der Dioxy-pyromellitsäure, wie eingangs bereits

¹⁾ Valenzlehre, Stuttgart, bei F. Enke, 1911, S. 488 u. a. O.

²⁾ Hantzsch und Scharf, B. **46**, 3570 [1913].

³⁾ A. **258**, 261; Am. **11**, 1 [1889].

erwähnt, keineswegs die Ansicht dieses Autors von der Färbigkeit mancher derartiger Benzolderivate, sondern beweisen umgekehrt meine von ihm angegriffene Umlagerungstheorie: also (wie bei den Dioxyterephthalsäure-Derivaten) die Existenz zweier isomerer Reihen: von farblosen echten Dioxy-pyromellitsäure-Derivaten und von farbigen chinoiden Enolderivaten. Denn nach den Resultaten dieser Arbeit müßte die echte Dioxysäure, $C_6(OH)_2(COOH)_4$, gleich der farblosen Dimethoxysäure, $C_6(OCH_3)_2(COOH)_4$, farblos sein. Da aber die sogenannte Dioxy-pyromellitsäure wie die sogenannte Dioxy-terephthalsäure gelb ist, ist sie wie letztere die isomere chinoiden Enolsäure; und so sind auch das gelbe Säureanhydrid und seine roten Salze chinoiden Enolformen. — So wird auch durch die von H. Kauffmann (Valenzlehre S. 488) zur Stütze seiner Ansicht von der vermeintlich »schwächenden Wirkung der Alkylierung« angeführten Beispiele (2-Nitro-resorcin rot, Dimethyläther $NO_2.C_6H_3(OCH_3)_2$ farblos — stärkere Absorption der freien Nitrophenole im Vergleich mit den zugehörigen Nitroanisolen) nicht die Auxochromtheorie, sondern die nach H. Kauffmann (l. c. S. 515) gerade bei den Nitrophenolen aufzugebende Umlagerungstheorie bestätigt: die stärker absorbierenden freien Nitrophenole sind chinoid isomerisierte *aci*-Nitrokörper. Und da auch gerade bei Behandlung der chromoisomeren Nitrophenolsalze von H. Kauffmann (l. c. S. 515) verschiedene Einwände gegen meine Umlagerungstheorie gemacht werden, so muß betont werden, daß bereits die bloße Existenz gelber und roter Nitrophenolsalze überhaupt nur durch Isomerie, also durch Umlagerung (ganz unabhängig von deren Modalität) erklärt werden kann.

Daß »die Umlagerungstheorie, die sich (nach H. Kauffmann, l. c. S. 484) gegen die Auxochromtheorie nicht halten konnte«, inzwischen noch in vielen anderen Fällen an Stelle der Auxochromtheorie getreten ist, zeigen die zahlreichen seitdem von mir nachgewiesenen neuen Chromoisomeren: also außer den Salzen der Nitrophenole noch die Salze von Azophenolen, von Oxy-benzaldehyden (wie Salicylaldehyd), von Oxy-benzolcarbonsäureestern (wie Dioxy-terephthalsäureestern) und Succinylo-bernsteinester, von Violursäuren und verwandten Oximinoketonen, von Pyridin-, Chinolin- und Acridinbasen, endlich von Farbstoffen und Indicatoren wie Helianthin und Kongo-Säure. Wie jede Auxochromtheorie bei der Erklärung jeder Chromoisomerie versagen muß, so kann auch den Umformungen, die H. Kauffmann mit manchen für derartige Chromoisomere aufgestellten Formeln im Sinne seiner Auxochromtheorie vorgenommen hat, meist nicht zugestimmt werden. So sind z. B. die Violurate und verwandte Salze in einfachster Auffassung Strukturisomere: sie sind entweder Oximido-keton-

salze $\text{MeON}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ oder Nitroso-Enolsalze $\text{ON}:\text{C}:\text{C}:\text{OMe}$, die allerdings sekundär durch je eine Nebenvaleanzbindung zu »konjugierten« Salzen werden. Aber wenn H. Kauffmann »diese Auffassung wieder im Sinne der Valenzlinienlehre ergänzt« (l. c. S. 521), so werden die Formeln durchaus nicht »auf ein einfacheres Schema reduziert«, sondern vielmehr so kompliziert, daß sie die dieser Chromoisomerie zugrunde liegende Strukturisomerie kaum noch erkennen lassen.

Schließlich hat auch H. Pauly in seiner Arbeit »über Reaktionsfähigkeit der Phenolgruppen in Phenolaldehyden«¹⁾ bei der Salzbildung der Phenolaldehyde sich gegen meine Umlagerungstheorie gewandt und sie durch Starks Theorie der gelockerten Valenzelektronen ersetzen zu müssen geglaubt, hat aber hierbei den für die Salzbildung wesentlichsten Punkt, nämlich die von mir schon damals nachgewiesene Existenz farbloser und gelber Salze aus Salicylaldehyd²⁾, übersehen, die nur als farblose Phenolsalze $\text{MeO}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CHO}$ und gelbe chinoide Enolsalze $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CH}:\text{OMe}$ formuliert werden können. Auch hier ist natürlich schon die bloße Existenz dieser (wie jeder) Chromoisomerie und damit die Bildung gelber Salze aus farblosem Salicylaldehyd neben farblosen Salzen durch die Theorie der gelockerten Valenzelektronen überhaupt nicht zu erklären, sondern wieder nur durch meine Umlagerungstheorie, die nach H. Paulys Schlußwort (l. c. S. 335) »nicht aufrecht zu erhalten« sein soll³⁾.

Die obigen Berichtigungen sollen sich natürlich durchaus nicht gegen die Theorie der Valenzelektronen an sich und auch nicht gegen die Auxochromtheorie im Sinne ihrer vielfach anzuerkennenden Weiterentwicklung durch H. Kauffmann wenden, sondern nur gegen deren zu weitgehende Ausdehnung. Gewiß werden die Veränderungen der Lichtabsorption nicht nur durch Umlagerungen, sondern auch durch Auxochrom-Wirkungen hervorgerufen. Aber ebenso gewiß bedingen erstere die großen und prinzipiellen, letztere die kleineren und graduellen optischen Effekte. Und deshalb dürfte es wohl im allgemeinen richtiger sein, zuerst die Umlagerungen und namentlich die auf sie zurückzuführenden Chromoisomeren zu studieren und auf einer so gewonnenen Basis unsere unzureichenden Strukturformeln allmählich

¹⁾ A. **383**, 230.

²⁾ B. **39**, 3089 [1906].

³⁾ Auch verschiedene andere, einfache Erscheinungen sind nach H. Paulys Auffassung nicht zu erklären; so z. B. warum das Carbonyl zwar im Dimethyl-indandion sehr reaktionsfähig, aber im homologen Diäthyl-indandion nahezu indifferent ist; warum also die Valenzelektronen in ersterem sehr stark, in letzterem kaum gelockert sind. Hier dürfte die alte Vorstellung der sterischen Hinderung unsere Unkenntnis über die wahre Ursache dieser Verschiedenheit wenigstens einfacher und voraussetzungsloser ausdrücken.

zu erweitern; wogegen es vielfach noch verfrüht ist, auf Grund der feineren Auxochromwirkungen und optischen Änderungen (die schließlich auf die gegenseitige Beeinflussung aller Atome im Molekül hinauskommen) Theorien aufzustellen, die im allgemeinen wohl auf richtigen Vorstellungen beruhen, aber im einzelnen mindestens noch sehr vieldeutig und dehnbar sind, und auf Grund solcher Theorien schon jetzt die Strukturformeln in ein manchmal ganz unübersichtliches und z. T. willkürliches Netzwerk von Valenzzersplitterungs-Formeln aufzulösen.

92. K. A. Hofmann und K. Schumpelt: Aktivierung von Chloraten durch Ameisensäure.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. April 1915.)

Es ist früher¹⁾ mitgeteilt worden, daß die durch Osmiumtetroxyd aktivierten Chloratlösungen die verschiedenen Arten amorpher Kohle zu Kohlensäure oxydieren, während Mellogen zurückbleibt. Die Kohlensäureentwicklung verläuft hierbei zunächst meist langsam, wird aber später öfters so lebhaft, daß anhaltendes Aufschäumen zu beobachten ist. In diesem Stadium reagiert die Flüssigkeit stark sauer und es treten leicht nachweisbare Mengen von Chlordioxyd auf. Im geschlossenen Rohr bei 150° erfolgt auch bei schwerer angreifbaren Sorten Kohle nach 1—2 Stunden heftige Explosion.

Die Ursache für dieses auffällige Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit wurde später gefunden, indem sich zeigte, daß während des Vorganges Ameisensäure entsteht, die aus dem Chlorat Chlordioxyd entwickelt. Die weitere Untersuchung, über die wir heute berichten, ergab, daß Ameisensäure zumal bei höheren Konzentrationen die Chlorate sehr energisch aktiviert, indem sie diese unter Kohlensäureentwicklung zu Chlordioxyd reduziert, das dann seinerseits die betreffenden Oxydationen bewirkt. Hierbei kommt die Säurestärke der Ameisensäure nicht so sehr in Betracht als ihre reduzierende Wirkung, wie daraus hervorgeht, daß Essigsäure, Mono- und Trichlor-essigsäure sowie Phosphorsäure in zur Ameisensäure äquivalenten Konzentrationen das Chlorat nicht merklich angreifen.

Auffallend und für die praktische Anwendung maßgebend ist weiter der Umstand, daß die Ameisensäure aus dem im Vergleich zum Chlordioxyd schwer reduzierbaren Chlorat das Chlordioxyd viel schneller

¹⁾ K. A. Hofmann, B. 46, 1665 [1913].

frei macht als sie dieses selbst verbraucht. Man kann deshalb mit Hilfe des durch die Ameisensäure gelieferten Chlordioxyds andre Stoffe oxydieren, die vom angesäuerten Chlorat allein nicht angegriffen werden und zwar erhält man, wie gezeigt werden wird, bis zu $\frac{5}{6}$ des Chloratsauerstoffs in Form des beabsichtigten Oxydationsproduktes, während nur $\frac{1}{6}$ von der Ameisensäure verbraucht werden.

Es liegt hier einer der scheinbar paradoxen Fälle vor, wo ein Reduktionsmittel einen Oxydationsprozeß gegenüber einer andren schwerer oxydierbaren Substanz ermöglicht.

Experimenteller Teil.

Löst man 2 g Natriumchlorat in 50 ccm der käuflichen 95-proz. Ameisensäure, so beobachtet man in der Wärme bald das Auftreten von Kohlendioxyd und Chlordioxyd. Bei 15° verläuft die Reaktion genügend langsam, um messend gut verfolgt werden zu können, indem nach 5 Tagen gegen 52 ccm Kohlendioxyd entwickelt sind, während in der Flüssigkeit reichlich Chlordioxyd vorhanden ist, ohne daß durch angesäuerte Silbernitratlösung nennenswerte Mengen Chlorsilber gefällt werden. Man erkennt daraus den schrittweisen Verlauf der Reduktion des Chlorates, der zunächst zum Chlordioxyd führt, von diesem aber nicht gleichzeitig zum Chlorid fortschreitet.

Für die folgenden quantitativen Versuche wurden 4.07 g Kaliumchlorat mit je 100 ccm Ameisensäure verschiedener Konzentration gelöst und in verschlossenen Flaschen vor direktem Licht geschützt bei 20° aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurden 5 ccm abgezogen und zu angesäuerter Jodkaliumlösung gegeben. Die zur Titration des von 5 ccm der Lösung freigemachten Jods verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -N-Thio-sulfatlösung sind in der Zeichnung als Ordinaten eingetragen.

Die an den Kurven beigefügten Prozente beziehen sich auf den anfänglichen Prozentgehalt der Ameisensäure, der sich im Laufe der Reaktion nur wenig änderte, weil die Ameisensäure in großem Überschuß über das Chlorat vorhanden war und zudem die

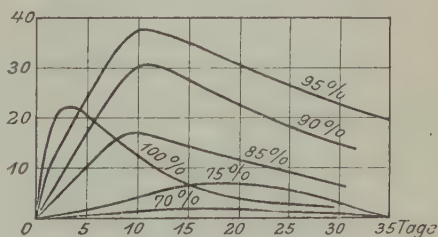


Fig. I.

vom Chlorat und der Ameisensäure maximal erzeugbaren Mengen Wasser für 4.07 g KClO_3 nur 1.8 g Wasser betragen.

Würde aus dem vorhandenen Chlorat alles Chlordioxyd in Freiheit gesetzt und als solches erhalten bleiben, so müßte die Ordinatenhöhe

= 83 erreicht werden, während unsere Kurven zeigen, daß im Maximum nur 46 % der theoretisch möglichen Chlordioxydmenge vorgefunden werden. Daraus folgt, daß die Ameisensäure, noch bevor alles Chlordioxyd entwickelt ist, anfängt, dieses weiter zu reduzieren. Vom 11. Tage an ist für 95–85 % das Maximum überschritten und die Chlordioxydmenge sinkt bei der fast wasserfreien Säure schnell, bei den verdünnteren langsam herab, wird aber auch nach 60 Tagen noch nicht vollständig verbraucht.

Unsere Kurven sind demnach die Resultanten aus den Kurven, die man erhalten würde, wenn die Ameisensäure zwar das Chlorat zu Chlordioxyd, aber dieses nicht weiter reduzieren würde, und den Kurven, die die Reduktion des Chlordioxyds zu Salzsäure bzw. Chlorid darstellen würden. Diese letzteren lassen sich aus der Tafel II konstruieren, in der die Mengen Chlorsilbergramme, die durch 5 ccm der Lösung aus Silbernitrat gefällt werden, als Ordinaten eingezeichnet sind.

Bei vollständiger Reduktion des Chlorates zu Chlorid müßten durch 5 ccm gefällt werden 0.238 g Chlorsilber.

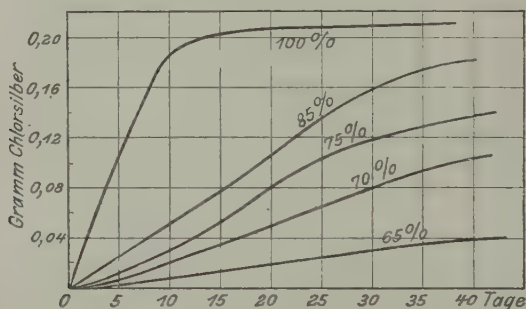


Fig. II.

Man sieht, daß die vollständige Reduktion zu Chlorid auch von der 100-prozentigen Ameisensäure binnen 40 Tagen nicht erreicht wird und daß ihre Kurve bei 0.2 g Chlorsilber rasch der Horizontalen sich nähert. Dieser im Vergleich zu den verdünnteren Säuren stark ausgeprägte Knick erklärt sich aus dem verzögernden Einfluß, den das bei der Reaktion gebildete Wasser auf die Reduktion des Chlordioxydes zu Chlorid ausübt. Dieser Einfluß ist naturgemäß bei einer fast wasserfreien Säure relativ viel stärker als bei einer schon verdünnten. Die Reduktion des Chlordioxydes durch die Ameisensäure wird übrigens durch Belichtung sehr beschleunigt. Z. B. wurden zwei geschlossene Flaschen mit derselben Chlorat-Ameisensäurelösung fünf Tage lang bei derselben Temperatur aufbewahrt. Danach zeigte die eine, dem direkten Sonnenlicht ausgesetzte, für 5 ccm einen Wirkungs-

wert entsprechend 20.4 ccm $\frac{1}{10}n$ -Thiosulfat, die andere in einer Blechkapsel verschlossene also nicht belichtete einen solchen von 26.9 ccm $\frac{1}{10}n$ -Thiosulfat. Da nicht angenommen werden kann, daß durch das Licht die Entwicklung von Chlordioxyd aus Chlorat und Ameisensäure verzögert wird, folgt hieraus, daß in der belichteten Probe das Chlordioxyd rascher verbraucht wird als in der nicht belichteten.

Da nun die zu den Kurven I und II führenden Daten aus denselben Lösungen entnommen wurden, ist eine Störung der gegenseitigen Beziehung durch das Licht ausgeschlossen.

Nach dem Vorausgehenden ist die jeweils durch Titration bestimmte Chlordioxydmenge gleich der Differenz aus der entwickelten und der unter Chloridbildung verbrauchten Menge. Diese letztere folgt aus Tafel II, weil 1 Mol. ClO_2 gibt 1 Mol. AgCl . Die entwickelte Chlordioxydmenge, wie sie zu dem gegebenen Zeitpunkt vorhanden wäre, wenn die Ameisensäure aus dem Chlorat nur das Chlordioxyd frei machte, ohne dieses weiter zu reduzieren, ist dann gleich der Summe aus der tatsächlich vorgefundenen, Tafel I, und der verbrauchten Menge.

In der nebenstehenden Tafel III geben die stark gezeichneten Kurven C an, wieviel Gramm-Mol. Chlordioxyd in 250 l auf Grund der Jodtitration enthalten sind, die Kurven B geben an, wieviel Gramm-Mol. Chlordioxyd für 250 l zu Chlorsilber reduziert sind und die Kurven A geben an, wieviel Gramm-Mol. Chlordioxyd für 250 l aus dem Chlorat frei gemacht wurden und jeweils vorhanden sein müßten, wenn die Ameisensäure das Chlordioxyd nicht weiter angreifen würde. Bei vollkommenem Verbrauch des Chlorates zu Chlordioxyd müßten die Kurven A am Ordinatenpunkt 83.4 enden, desgleichen die Kurven B bei 83.4 unter der Abszisse.

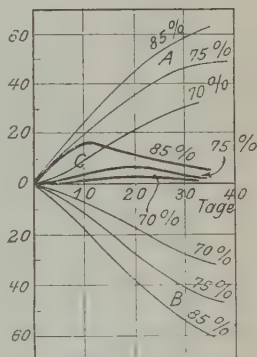


Fig. III.

Man sieht, daß sowohl die Entwicklung, cf. Kurven A, als auch die Reduktion, cf. Kurven B, des Chlordioxydes mit steigendem Wassergehalt verlangsamt werden, und zwar in der Art, daß die Kurven A bei fortschreitender Verdünnung den Kurven B immer ähnlicher werden und bei ungefähr 70-prozentiger Säure fast gleich im entgegengesetzten Sinne verlaufen, so daß Entwicklung und Verbrauch von Chlordioxyd nahezu gleich schnell erfolgen und in keinem Zeitpunkt erhebliche Mengen Chlordioxyd beobachtet werden können. Umgekehrt wird der Verlauf der Kurven A um so steiler und verschiedener von den

Kurven B, je konzentrierter die Säure ist, d. h. also die Entwicklung von Chlordioxyd erfolgt dann immer schneller im Vergleich zum Verbrauch und die Menge des für andere Zwecke verfügbaren Chlordioxydes wächst bis zu einem Optimum bei ungefähr 95-prozentiger Ameisensäure, cf. Tafel I.

Hat man demnach einen durch angesäuerte Chloratlösung allein nicht merklich angreifbaren Stoff zu oxydieren, so wird man mit starker, am besten mit etwa 95-prozentiger Ameisensäure diesen Zweck erreichen.

Gute Beispiele hierfür sind die Oxydation 1. von Indigo, 2. von Anilin, 3. von Anthracen.

Zu 1. 10 ccm einer 1-prozentigen Lösung von Indigo-schwefelsäure werden mit Wasser und Ameisensäure auf 60 ccm gebracht und dann mit 4 ccm einer 40-proz. Natriumchloratlösung versetzt. Bei Zimmertemperatur im zerstreuten Tageslicht wird die Umfärbung von blau nach gelb vollständig:

binnen 5 Stunden mit 5 ccm Wasser und 45 ccm Ameisensäure (1.22)

» 17 » » 10 » » » 40 » »

» 8 Tagen » 20 » » » 30 » »

» 18 » » 25 » » » 25 » »

während bei 35 ccm Wasser und 15 ccm Ameisensäure auch nach 20 Tagen eine blaugüne Farbe bestehen blieb. Man sieht, daß für die Geschwindigkeit dieser Oxydation nicht die durch die Konzentration der Wasserstoffionen ausdrückbare Säurestärke maßgebend ist; denn diese Konzentration ist nach dem Verdünnungsgesetz in einer mäßig konzentrierten Säure größer als in einer hochkonzentrierten. Der Vorgang beruht in erster Linie vielmehr auf der Reduktion des Chlorates durch die Ameisensäure zu Chlordioxyd, das dann den Indigo bleicht. Demgemäß bleibt Essigsäure statt der Ameisensäure fast wirkungslos: mit 5 ccm Wasser und 45 ccm Eisessig war nach 18 Tagen der Umschlag noch nicht beendet.

Zu 2. 5 ccm Anilin wurden mit Wasser und Ameisensäure auf 55 ccm gebracht und dann mit 5 ccm der 40-prozentigen Natriumchloratlösung vermischt bei 25–30° stehen gelassen. Die Fällung von blaugrünen Flocken trat ein:

binnen 2 Tagen mit 10 ccm Wasser und 40 ccm Ameisensäure (1.22)

» 7 » » 20 » » » 30 » » (1.22)

» 17 » » 30 » » » 20 » » (1.22)

während bei 40 ccm Wasser und 10 ccm Ameisensäure nach 20 Tagen kein Anilingrün zu beobachten war, desgleichen bei 10 ccm Wasser und 40 ccm Eisessig.

Zu 3. 5 g Anthracen wurden mit 3 g Kaliumchlorat und 100 ccm Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur 36 Stunden lang öfters geschüttelt, dann mit Wasser verdünnt und das Anthrachinon nach der Vorschrift der Höchster Farbwerke mittels 100-proz. Schwefelsäure von dem Anthracen getrennt und schließlich über Magnesia sublimiert.

Es ergab sich, daß fast wasserfreie Ameisensäure nur 2.7 g Rein-Anthrachinon lieferte, während 90-prozentige Säure 3.65 g Rein-Anthrachinon gab. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Angaben der Tafel I, wonach das Optimum der Ausbeute an wirksamem Chlordioxyd nicht bei fast wasserfreier Ameisensäure, sondern bei einer schwach verdünnten liegt.

Nimmt man statt der Ameisensäure Essigsäure, so kann man bei 100-prozentiger Essigsäure erst nach 7 Tagen Anthrachinon qualitativ nachweisen, bei 90 prozentiger erst nach 10 Tagen. Auch hieraus sieht man, daß die nicht reduzierende Essigsäure weit hinter der reduzierenden Ameisensäure zurückbleibt hinsichtlich der Fähigkeit, das Chlorat zu aktivieren.

Geht man mit der Verdünnung der Ameisensäure zu weit, etwa bis zu einer 55-prozentigen Säure, so wird die Anthrachinonbildung erst nach 7 Tagen qualitativ deutlich nachweisbar, entsprechend dem Verlauf der Kurven in I und der Kurven C in III, der erkennen läßt, daß von 70-prozentiger Ameisensäure abwärts fast kein freies Chlordioxyd mehr auftritt, weil die Entwicklung und der Verbrauch durch die Ameisensäure selbst fast gleich langsam verlaufen.

Um die maximale Ausbeute an Anthrachinon mit einer gegebenen Menge Chlorat zu erreichen, wurden 3.53 g Natriumchlorat mit 6 g Anthrachinon von 97% Reingehalt in 100 ccm 90-proz. Ameisensäure zunächst mehrere Tage bei 20° unter öfterem Schütteln behandelt und schließlich so lange auf 60° erwärmt, bis alles Chlorat verbraucht war. Danach lieferte die Flüssigkeit 2.63 g Chlorsilber, während aus 3.53 g Natriumchlorat zu erwarten standen 4.76 g AgCl. Es war demnach ein erheblicher Teil des Chlors substituierend in das Anthracen eingetreten, entsprechend unserer früheren Feststellung, daß die Ameisensäure-Chloratlösung mittels ihres Chlordioxydgehaltes oxydierend wirkt.

Aus dem mit Wasser gefällten Roh-Anthrachinon wurde das reine Anthrachinon durch Behandlung mit 100-prozentiger Schwefelsäure und Sublimation über Kalk gewonnen und gefunden: 5.0 g Rein-Anthrachinon. Unter der Annahme, daß $\frac{5}{6}$ des Oxydationswertes vom Chlorat zur Anthrachinonbildung verwertet werden, folgt eine Ausbeute von 5.4 g Rein-Anthrachinon.

Es werden demnach ziemlich genau $\frac{5}{6}$ vom Oxydationswert des Chlorates für die Anthrachinonbildung verwertet und nur $\frac{1}{6}$ von der Ameisensäure verbraucht, wie dies auch zu erwarten ist, wenn die Ameisensäure aus dem Chlorat das Chlordioxyd entwickelt und dieses dann das Anthracen oxydiert.

Will man in Bezug auf das Anthracen die maximale Ausbeute an Anthrachinon erhalten, so muß man gemäß dem vorhergehenden den berechneten Überschuß an Natriumchlorat verwenden. So wurden gefunden aus 5 g Natriumchlorat, 5 g Anthracen, 90 ccm Ameisensäure (1.22) und 10 ccm Wasser 5.4 g Anthrachinon. Auch bei 80 ccm Ameisensäure und 20 ccm Wasser war die Ausbeute noch sehr nahe an der theoretischen, aber bei 70 ccm Säure und 30 ccm Wasser sank sie bereits auf 4.5 g. Essigsäure erweist sich ebenso wie in den vorausgehenden Fällen durchaus nicht als gleichwertig mit der Ameisensäure; denn 5 g Natriumchlorat, 5 g Anthracen, 90 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser gaben nur 0.26 g Rein-Anthrachinon.

In der vorliegenden Untersuchung ist nachgewiesen worden, daß man durch die Reduktionswirkung der Ameisensäure die Chlorate zu anderweitigen Oxydationen aktivieren kann. Dies Ergebnis steht insofern nicht vereinzelt da, als durch frühere Arbeiten zumal von Engler gezeigt wurde, daß man auch den Luftsauerstoff durch Reduktionsmittel (Autoxydatoren) für andere nicht direkt durch molekularen Sauerstoff oxydierbare Stoffe (Akzeptoren) wirksam machen kann.

Beirendend ist an diesen Erscheinungen der Umstand, daß der reduzierende Aktivator A ein träges Oxydationsmittel B schneller in ein wirksames Oxydationsmittel C verwandelt, als er dieses weiter verbraucht. Dem Aktivator A gegenüber ist demnach B wirksamer als C, während gegen den zugemischten Akzeptor C wirksamer ist als B.

Daraus folgt unmittelbar, daß man Oxydations- und Reduktionsmittel nicht nach Art der elektromotorischen Spannungsreihe anordnen kann. Vielmehr ist das Verhalten eines Oxydationsmittels von Fall zu Fall abhängig von der speziellen Natur des Reduktionsmittels.

93. C. N. Riiber: Die Spaltung der Phenyl-glycerinsäure vom Schmp. 141° in ihre optisch-aktiven Komponenten.

[Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Dronthelm.]

(Eingegangen am 7. April 1915.)

Es sind bekanntlich zwei isomere Phenyl-glycerinsäuren dargestellt worden. Die eine, bei 141° schmelzende Säure entsteht bei der Oxydation der gewöhnlichen Zimtsäure¹⁾, die andere, bei 121° schmelzende Säure durch Oxydation der Allo-zimtsäure²⁾.

Die letztgenannte Säure haben Plöchl und Mayer³⁾ in ihre optisch-aktiven Komponenten gespalten; dagegen gelang es ihnen durch kein Mittel, die bei 141° schmelzende Säure in ähnlicher Weise zu zerlegen.

Sie deuteten diese Ergebnisse so, daß die Säure 141° intramolekular (fast vollständig) kompensiert sei, also der Mesoweinsäure entspreche, während die Säure 121° der Traubensäure ähnlich räumlich angeordnet sei.

Gegen diese Auffassung ist eingewandt worden⁴⁾, daß die Konfiguration der beiden Säuren wegen ihrer Beziehung zu den beiden isomeren Zimtsäuren die umgekehrte sein muß, und daß übrigens eine Kompensation bei diesen Säuren überhaupt ausgeschlossen sei, weil die beiden ganz analog zusammengesetzten Zimtsäure-dibromide in ihre Komponenten gespalten worden sind⁵⁾.

Daß es ihnen nicht gelungen ist, die Säure 141° zu spalten, beweist nicht entscheidend, daß eine intramolekulare Kompensation vorliegt, da dies durch experimentelle Schwierigkeiten verursacht sein kann.

In der verfloßenen Zeit habe ich mit einer ganzen Reihe von Verfahren diese Spaltung vergebens versucht, bis es endlich gelang, mittels Morphins in reinem Aceton die gewünschte Zerlegung zu erzielen.

Das maximale Drehungsvermögen betrug bei 20° für D-Licht 39.63°, während Plöchl und Mayer für die aus der racemischen Säure 121° dargestellten Komponente 31.08° angeben.

Da für die Allo-zimtsäure die *cis*-Anordnung, somit für die gewöhnliche Zimtsäure die *trans*-Anordnung bewiesen ist⁶⁾, so müssen

¹⁾ Fittig und Ruer, A. **268**, 27 [1892].

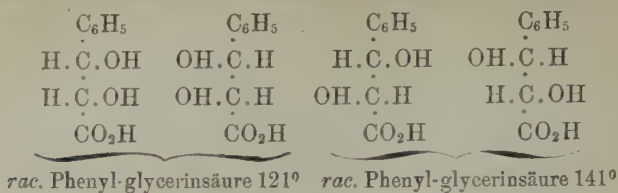
²⁾ Riiber, B. **41**, 2411 [1908]. ³⁾ B. **30**, 1608 [1897].

⁴⁾ B. **34**, 3643 [1901]; **41**, 2414 [1908].

⁵⁾ A. **271**, 160 [1892]; B. **25**, 3122 [1892]; **26**, 829, 1663, 1664 [1893]; **27**, 2041 [1894].

⁶⁾ B. **31**, 2095 [1898]; **45**, 3099 [1912]; **46**, 214, 1249 [1913].

den beiden racemischen Phenyl-glycerinsäuren nach ihrer Bildung durch Oxydation der Zimtsäuren folgende Konfiguration zukommen:



Während also, wie man aus den Formeln sieht, eine vollständige intramolekulare Kompensation bei den Komponenten der Phenyl-glycerinsäure 121° theoretisch ausgeschlossen ist, macht sich tatsächlich eine teilweise Kompensation geltend, wie aus ihrem kleineren Drehungsvermögen hervorgeht¹⁾.

Das molekulare Drehungsvermögen der Komponenten der Phenyl-glycerinsäure 141° beträgt (für D-Licht 20° und 3.5-proz. wäßrige Lösung) 72.16°, während es für die Weinsäure unter denselben Verhältnissen 21.91° ausmacht. Der Unterschied beträgt also 50.3°, während er bei Phenyl-glycerinsäure 121° — Mesoweinsäure 56.6° ausmacht. Der Umtausch der Carboxylgruppe mit einer Phenylgruppe hat also in diesen Fällen eine große Steigerung des molekularen Drehungsvermögens zur Folge.

Eine Mitteilung wie die vorliegende über die Spaltung einer racemischen Substanz würde lückenhaft sein, wenn nicht gleichzeitig eine eingehende krystallographische Untersuchung der inaktiven Substanz sowie ihrer aktiven Komponenten vorläge.

Es hat mich daher sehr gefreut, daß Hr. Prof. Dr. V. M. Goldschmidt in Christiania auf meine Bitte diese Untersuchung übernommen hat, und ich erlaube mir, auch hier meinen verbindlichsten Dank für sein großes Entgegenkommen auszusprechen.

¹⁾ Ähnliche Betrachtungen würden bei den zwei isomeren Zimtsäuredibromiden zu dem Schluß führen, daß Halogen sich bei den Zimtsäuren hauptsächlich in die *cis-trans*-Stellung anlagert, denn für das aus der stabilen Zimtsäure als Hauptprodukt erhaltene Dibromid ist der kleinste Drehungswinkel gefunden worden. Die Zimtsäuren sollten sich also ähnlich verhalten wie die Maleinsäure und Fumarsäure bei der Halogen-Anlagerung, da nach den Spaltungsversuchen von Mc Kenzie (Proc. chem. Soc. **1911**, 150; C. **1912**, II, 1102) und Bror Holmberg (Svensk kemisk Tidskrift **23**, 128 [1911]; **24**, 105 [1912]; C. **1911**, II, 1432; **1912**, II, 1618) die aus Maleinsäure (als Hauptprodukt) erhaltenen Dibromide und Dichloride spaltbar sind, während die aus Fumarsäure (hauptsächlich) gebildeten isomeren Halogenverbindungen sich nicht spalten lassen.

Von seiner ausführlichen, höchst interessanten Mitteilung, die er an einer anderen Stelle veröffentlichen wird, hat er die Liebenswürdigkeit gehabt, mir folgendes Resumé zu übersenden:

Die krystallographische Untersuchung der inaktiven Phenylglycerinsäure (Schmp. 141°) und ihrer aktiven Komponenten (Schmp. 164°) ergab folgendes Resultat¹⁾:

Die beiden aktiven Säuren krystallisieren in der monoklin-sphenoidischen Symmetrieklasse mit übereinstimmenden Winkeln, aber enantiomorpher Ausbildung. Das Achsenverhältnis ist $a:b:c = 2.1875:1:2.0794$; $\beta = 93^{\circ}53'$. Die beobachteten Formen, bezogen auf die Rechtskrystalle, sind: Häufig $a\{100\}$, $m\{110\}$, $m'\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $d\{101\}$, $q'\{1\bar{1}2\}$, $r\{102\}$, $\rho\{\bar{1}02\}$, davon die sechs ersten vorherrschend, selten sind $q\{112\}$, $x\{2\bar{1}2\}$, $y\{\bar{3}\bar{1}2\}$, unsicher $M\{120\}$. Spaltbarkeit gut parallel a , wenig vollkommen parallel c , undeutlich parallel m . Die Krystalle sind tafelig nach a ; die Krystalle entgegen gesetzter Drehung werden leicht an der Lage von $q'\{1\bar{1}2\}$ unterschieden. Ätzfiguren auf a zeigen die Enantiomorphie der beiden Krystallarten ebenfalls aufs deutlichste. Ebene der optischen Achse ist (010), $2E$ ca. 19° . Zwillinge nach $a\{100\}$ wurden mehrfach beobachtet. Das spezifische Gewicht, bestimmt von Frl. M. Johnson nach der Schwebemethode, beträgt für rechte und linke Krystalle 1.451.

Die Krystalle der inaktiven Säure zeigen in ihrem Habitus größte Ähnlichkeit mit den oben beschriebenen der aktiven Säuren, die Winkel stimmen auf das Genaueste mit diesen überein. Die Symmetrie ist scheinbar der monoklin-prismatischen Klasse entsprechend, da die Flächen $q\{112\}$ fast immer fehlen. Auch die Spaltbarkeit ist dieselbe wie bei den aktiven Krystallen. Zwillingbildung nach $a(100)$ ist sehr häufig. Auch die optische Orientierung und der optische Achsenwinkel stimmt völlig mit den aktiven Komponenten, ebenso die Dichte, die zu 1.451 bestimmt wurde. Diese Übereinstimmung der aktiven und der inaktiven Krystalle machte es wahrscheinlich, daß die inaktive Säure nur scheinbar racemisch sei. Demnach sollten die inaktiven Krystalle aus aktiven Teilen aufgebaut sein, entweder in isomorpher Mischung, also submikroskopisch, oder in größer als molekularen, eventl. meßbaren Teilen. Die Untersuchung der Ätzfiguren, die mittels Äthylalkohols erhalten wurden, entschied für letztere Möglichkeit. Die Ätzfiguren auf der Fläche $a(100)$ stimmen völlig überein mit Ätzfiguren an aktiven Krystallen; auf einer a -Fläche finden sich entweder nur rechte oder nur linke Ätzfiguren, dagegen wechselt die Art der Ätzfiguren in verschiedenen Schichten desselben Krystalls. Jeder scheinbar inaktive Krystall der bei 141° schmelzenden Phenyl-glycerinsäure besteht somit aus Lamellen parallel a , abwechselnd aus rechter und linker aktiver Säure. Die scheinbar homogenen Krystalle können etwa mit den sogen. »Brasilianerzwillingen« rechter und linker Quarzkrystalle verglichen werden. Der Unterschied im Schmelzpunkt

¹⁾ Die ausführliche krystallographische Beschreibung wird von mir in Z. Kr. (1915) veröffentlicht.

zwischen aktiven und inaktiven Krystallen beruht auf gegenseitiger Schmelzpunktniedrigung der beiden Komponenten in letzteren.

Zahlreiche Versuche, Krystalle einer wirklich racemischen, entsprechenden Phenyl-glycerinsäure darzustellen, schlugen fehl. Im Heizmikroskop tritt bis zum Schmelzpunkt keine neue Krystallart auf, ebenso scheidet sich nur die bekannte Krystallart aus der eigenen Schmelze aus. Auch durch Änderung des Lösungsmittels konnte keine neue Krystallart erzielt werden. Die oben beschriebenen Krystalle waren von Hrn. Prof. C. N. Riiber aus wäßriger Lösung dargestellt (bei 15—17°). Ferner übersandte er mir Krystalle, die bei derselben Temperatur aus Äther, aus Methylal, aus Methylal + Benzol dargestellt waren, auch Krystalle aus wäßriger Lösung von 60°; alle Krystallisationen zeigten nur die oben beschriebene Krystallart, teils als aktive Einzelkrystalle, teils als scheinbar inaktive Komplexkrystalle. Es ist bemerkenswert, daß die inaktive Säure aus einer Mischung von Methylal und Benzol teilweise in Form isolierter rechter und linker Krystalle ausgeschieden wird; dies zeugt ebenfalls dafür, daß hier keine racemische Verbindung vorliegt.

Bezüglich der Klassifikation inaktiver Krystallisationen sei hier noch eine allgemeine Bemerkung zugefügt. Man unterscheidet:

1. Echte racemische Verbindungen.
2. Pseudo-racemische Krystalle.
3. Mechanisch trennbare Konglomerate.

Der Fall 2., die pseudo-racemischen Krystalle, wird von verschiedenen Verfassern (Bakhuis Roozeboom¹⁾, Groth²⁾) in verschiedener Weise definiert. Bakhuis Roozeboom betrachtet sie als isomorphe Mischungen beider Komponenten, die aktiven Einzelteile sollen von molekularen Dimensionen sein. Groth hält sie für lamellare Verwachsungen rechter und linker Teile, deren Größe als submikroskopisch bezeichnet wird.

In kristallographischer Beziehung würden sich beide Arten pseudo-racemischer Körper nicht unterscheiden lassen, dagegen leicht in thermodynamischer, indem isomorphe Mischungen eine kontinuierliche Schmelzkurve zwischen beiden Antipoden zeigen; lamellare Verwachsungen, selbst wenn sie submikroskopisch sind, müssen die charakteristische Schmelzkurve der Konglomerate aufweisen.

Da es bei lamellaren Verwachsungen von einer zufälligen Grenze der optischen Hilfsmittel abhängt, ob die Lamellen mikroskopisch oder submikroskopisch genannt werden können, erscheint mir folgende Einteilung scheinbar racemischer Krystalle zweckmäßig.

A. Pseudo-racemische Mischkrystalle = isomorphe Mischungen gleicher Mengen rechter und linker Substanz; die Schmelzkpunktkurve verläuft kontinuierlich (Pseudo-racemie — Bakhuis Roozeboom).

B. Pseudo-racemische Konglomerate = lamellare Verwachsungen gleicher Mengen rechter und linker Substanz zu einem scheinbar einheitlichen Krystall,

¹⁾ Ph. Ch. 28, 494 [1899].

²⁾ Einleitung in die chemische Krystallographie, S. 72—78, Leipzig 1904.

gleichgültig, ob die Lamellen makroskopisch, mikroskopisch oder submikroskopisch sind; sie können an der Schmelzpunktkurve vom Konglomerattypus erkannt werden und sind thermodynamisch identisch mit den Konglomeraten.

In diesem Sinne sind die Krystalle der inaktiven Phenyl-glycerinsäure (Schmp. 141°) den pseudoracemischen Konglomeraten zuzuzählen.

Die bei den Versuchen angewandte Phenyl-glycerinsäure 141° wurde durch Oxydation der Zimtsäure mittels Kaliumpermanganats dargestellt.

Während Fittig und Ruer (l. c.) das Natriumsalz der Zimtsäure in wäßriger, stark verdünnter Lösung bei 0° oxydierten, habe ich den Methylester in alkoholischer Lösung angewandt. Dadurch war es möglich, durch eine viel niedrigere Temperatur (—40°) die Reaktionstemperatur stark zurückzudrängen; infolgedessen ist die Ausbeute im Gegensatz zu derjenigen des Fittigschen Verfahrens eine sehr befriedigende; auch entstehen in diesem Falle fast keine Spaltungsprodukte (Benzoesäure und Oxalsäure), weshalb das Isolieren der gebildeten Phenyl-glycerinsäure sehr vereinfacht werden konnte.

Dieses Verfahren empfiehlt sich daher als die zurzeit einfachste und ausgiebigste Darstellungsweise der Phenyl-glycerinsäure 141°.

Es soll hier aus theoretischen Gründen noch bemerkt werden, daß ich bei der genannten Oxydation der stabilen Zimtsäure keine Spur von der isomeren, bei 121° schmelzenden Phenyl-glycerinsäure habe entdecken können. »Storax-Zimtsäure« und »synthetische« Zimtsäure geben dieselbe, bei 141° schmelzende Phenyl-glycerinsäure (vgl. B. 43, 453 [1910]).

Experimentelles.

Zimtsäure-methylester. 20 g Zimtsäure werden in 130 ccm Wasser verteilt und unter Erwärmen durch Zusatz von festem Kalihydrat neutralisiert. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit 40 ccm Dimethylsulfat¹⁾ 2 Stunden geschüttelt. Die wäßrige Lösung wird vom Ester abgegossen, mit Wasser versetzt und das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Ausbeute 97% der Theorie. Die noch fehlenden Prozente können als unveränderte Zimtsäure zurückgewonnen werden.

Der erhaltene feste, krystallinische Ester kann aus Petroleumäther umkrystallisiert werden, ist jedoch für die unten beschriebene Oxydation genügend rein.

¹⁾ Da das käufliche Dimethylsulfat oft freie Schwefelsäure enthält, muß diese vor der Verwendung durch Schütteln mit Wasser (in nicht verschlossenen Gefäßen) entfernt werden. Bekanntlich wirken sowohl das flüssige Dimethylsulfat wie seine bei gewöhnlicher Temperatur abgegebenen Dämpfe sehr giftig und entzündend, weshalb die größte Vorsicht zu empfehlen ist.

Die Oxydation des Zimtsäureesters. 20 g Zimtsäure-methylester in 1500 cem Alkohol gelöst, werden bei -40° unter energischem Rühren während 4 Stunden 24 g in 800 cem Wasser gelöstem Kaliumpermanganat zugesetzt. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Mangansuperoxydes wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis 200 cem eingengt, 20 g festes Kalihydrat zugesetzt und einige Stunden stehen gelassen (um etwa vorhandenen Phenyl-glycerinsäuremethylester zu verseifen). Sodann wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit 3 l Äther portionsweise und energisch ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Äthers bleiben ca. 15 g unreine Phenyl-glycerinsäure als eine weiße, krystallinische Masse zurück.

Sie wird am besten durch Lösen in möglichst wenig Methylal und Zusatz von Benzol gereinigt. Durch Lösen in Wasser und Verdunsten im Vakuumexsiccator kann man leicht die Säure in großen, dünnen Tafeln erhalten, die bei 141° schmelzen. Die Säure läßt sich im absoluten Vakuum sublimieren.

Spaltung der Phenyl-glycerinsäure 141° in ihre optisch-aktiven Komponenten. 6.0 g Morphin werden in 700 cem siedendem, chemisch reinem Aceton gelöst und 7.3 g in 200 cem Aceton gelöste Phenyl-glycerinsäure zugesetzt. Die Lösung wird im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Hälfte eingedunstet, wobei sich allmählich krystallinische Warzen ausscheiden, sodann wird die Mutterlauge abgegossen.

In dieser Weise hat man die Phenyl-glycerinsäure in zwei Hälften geteilt: die eine, linksdrehende, befindet sich als Morphinsalz in den krystallinischen Warzen, die andere ist in der Mutterlauge gelöst.

Um die linksdrehende Säure zu isolieren, löst man die genannten Warzen (8.8 g) in verdünnter Schwefelsäure auf und schüttelt die Lösung mit ihrem 25-fachen Volumen Äther aus. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Äthers erhält man 3.4 g freie Säure, die ein Drehungsvermögen von etwa -19° besitzt und aus einem Gemisch von ungefähr gleichen Teilen inaktiver und linksdrehender Säure besteht. Um diese von einander zu scheiden, setzt man zu dem trocknen, feingeriebenen Gemisch genau soviel Wasser, daß auf 9 Teile aktiver Säure 100 Teile Wasser kommen; beim Schütteln bei 20° löst sich die inaktive Säure in einigen Stunden auf, während reine aktive Säure ungelöst bleibt. Die letztere wird in Wasser gelöst und durch Verdunsten im Vakuumexsiccator zur Krystallisation gebracht. Auf diese Weise erhält man große, schön ausgebildete Tafeln, deren Drehungsvermögen nach erneuter Umkrystallisation um 0.07° zunimmt und nach weiteren Umkrystallisationen konstant bleibt. Die Säure schmilzt bei 164° und läßt sich im absoluten Vakuum sublimieren, ohne ihre optische Aktivität einzubüßen. Um die rechtsdrehende Säure zu erhalten, verdunstet man das Aceton der oben genannten Mutterlauge und verfährt weiter genau wie bei dem Isolieren der linksdrehenden Säure. Erhalten wurden 3.3 g freie Säure vom Drehungsvermögen 21° . Nach der weiteren Reinigung, wie sie bei der *l*-Säure beschrieben ist, erhält man ähnliche Tafeln vom Schmp. 164° .

Physikalische Untersuchungen der synthetischen inaktiven
Säure und ihrer Komponenten.

Drehungsvermögen der *l*-Säure in Wasser.

0.0888 g Säure in 2.8108 g Wasser zeigten bei 20° eine Drehung von -2.523° im 20-cm-Rohr mit D-Licht ($\lambda = 589 \mu\mu$), $p = 3.16\%$, $n_D^{20} = 1.0075$.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1.2615 \times 2.8108}{0.0888 \times 1.0075} = -39.63^\circ$$

Für die C-Linie ($\lambda = 656 \mu\mu$) wurde gefunden

$$[\alpha]_C^{20} = -31.42.$$

Für die E-Linie ($\lambda = 527 \mu\mu$):

$$[\alpha]_E^{20} = -50.90.$$

Diese Beobachtungen lassen sich durch die Boltzmannsche Dispersionsformel

$$[\alpha]_\lambda = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

ausdrücken.

Setzt man nämlich $A = 12.391 \cdot 10^6$ und $B = 0.479 \cdot 10^{12}$, so hat man:

$$[\alpha]_C^{20} \text{ Ber. } -31.39^\circ. \quad \text{Gef. } -31.42^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{20} \quad \gg \quad -39.70^\circ. \quad \gg \quad -39.63^\circ.$$

$$[\alpha]_E^{20} \quad \gg \quad -50.83^\circ. \quad \gg \quad -50.90^\circ.$$

Mit steigender Verdünnung nimmt das Drehungsvermögen ein wenig zu; für $p = 1.26\%$ wurde gefunden $[\alpha]_D^{20} = -40.10^\circ$. Die Drehung nimmt mit steigender Temperatur ab.

In Alkohol von 97.7% Stärke war das Drehungsvermögen ($p = 6.28\%$)

$$[\alpha]_D^{20} = -30.48^\circ.$$

In reinem Aceton fand ich für $p = 7.36\%$:

$$[\alpha]_D^{20} = -36.43^\circ.$$

Die *d*-Säure gab in Wasser als höchste konstante Drehung für $p = 3.39\%$:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{1.350 \times 2.8986}{0.0981 \times 1.0081} = +39.57^\circ.$$

Löslichkeit der Säuren in Wasser:

100 g Wasser lösen bei 20° 9.00 g synthetische, inaktive Säure,

100 » » » » 4.10 » *d*-Säure,

100 » » » » 4.10 » *l*-Säure.

Beziehung von Stärke und spezifischem Gewicht:

eine wäßrige Lösung mit 3.00 % synthetischer, inaktiver Säure	
hat das spez. Gew.	$d_{20}^{20} = 1.00874$,
eine wäßrige Lösung mit 3.00 % <i>d</i> -Säure hat das spez. Gew. »	$= 1.00873$,
» » » » 3.00 % <i>l</i> -Säure » » » » »	$= 1.00874$.

Bestätigung der pseudo-racemischen Natur der synthetischen inaktiven Säure.

Wie aus dem vorstehenden Resumé des Hrn. Prof. Goldschmidt hervorgeht, ist er aus den krystallographischen Verhältnissen zu dem Ergebnis gekommen, daß die synthetische inaktive Säure keine echte, selbständige racemische Verbindung ist, sondern daß ihre Krystalle aus Lamellen von abwechselnd *d*- und *l*-Säure aufgebaut sind. Auch die Schmelzpunktskurve der Mischungen von *d*- und *l*-Säure führt zu demselben Resultat.

Da nur sehr kleine Mengen der Säuren zur Verfügung des Prof. Goldschmidt standen, habe ich auf seinen Wunsch die Schmelzpunktversuche mit größeren Mengen wiederholt und kann seine Resultate vollkommen bestätigen.

Unten geben die Zahlen die Temperaturen an, bei welchen die letzten Krystalle der Mischungen schmelzen:

100 % synthetische, inaktive Säure,	0 % <i>d</i> -Säure . . .	141°
95 » » » »	5 » » . . .	141 $\frac{3}{4}$ °
90 » » » »	10 » » . . .	142 $\frac{1}{2}$ °
75 » » » »	25 » » . . .	145°
50 » » » »	50 » » . . .	150°
25 » » » »	75 » » . . .	156°
0 » » » »	100 » » . . .	164°

Wäre die synthetische Säure ein selbständiges Individuum gewesen, dann würde ein geringer Zusatz von *d*-Säure eine Erniedrigung des Schmelzpunktes hervorgerufen haben. Mit steigendem Zusatz würde man ein Minimum beobachten, nach welchem die Kurve bis 164° steigen würde.

Wegen des Interesses des vorliegenden Falles habe ich noch folgende physikalische Versuche ausgeführt und weitere Bestätigungen gefunden.

Die synthetische, inaktive Säure gibt mit Wasser bei 20° eine gesättigte Lösung, in welcher 100 g Wasser 9.00 g Säure gelöst haben. Besteht nun die genannte Säure aus einem mechanischen Gemisch von *d*- und *l*-Säure, so ist die Lösung mit den beiden Komponenten gesättigt; folglich wird ein Zusatz von aktiver Säure weder den Ge-

halt, noch die übrigen Eigenschaften der gesättigten Lösung ändern können¹⁾).

Dieses ist in der Tat der Fall. Zu 5 ccm mit synthetischer Säure gesättigter Lösung wurden 70 mg *d*-Säure zugesetzt und 12 Stunden bei 20° geschüttelt. Die Lösung war nach wie vor inaktiv und enthielt 9.01 g Säure auf 100 g Wasser²⁾).

Wäre die synthetische Säure ein selbständiges Individuum gewesen, würde etwas *d*-Säure in Lösung gehen; sie würde also einen größeren Gehalt besitzen und Rechtsdrehung zeigen.

Stellt man einerseits eine wäßrige Lösung dar, die sowohl mit *d*- wie *l*-Säure gesättigt ist, und andererseits eine mit synthetischer, inaktiver Säure gesättigte Lösung, so besitzen die beiden Lösungen denselben Gehalt an Säuren, nämlich (bei 20°) 9.01 g auf 100 g Wasser und dasselbe spezifische Gewicht, nämlich $d_{20}^{20} = 1.02391$.

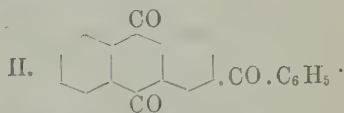
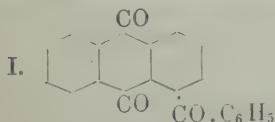
Alle diese Tatsachen bestätigen das Ergebnis des Prof. Goldschmidt, daß die synthetische Säure ein pseudo-racemisches Konglomerat ist.

94. Alfred Schaarschmidt: Über Benzoyl-anthrachinone.

[I. Chemisches Institut der Universität und Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. April 1915.)

Kondensiert man die Chloride der 1- bzw. 2-Anthrachinon-carbonsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorids unter den üblichen Bedingungen, so erhält man in bequemer Weise 1- bzw. 2-Benzoyl-anthrachinone (vergl. Formel I und II).



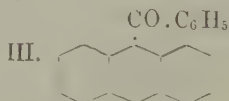
Die Absicht, diese Körper auf dem umgekehrten Wege, d. h. durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthrachinon, darzustellen, ist naturgemäß nicht durchführbar, da es unmöglich ist, in der Friedel-Craftsschen Synthese den zu kondensierenden Kohlenwasser-

¹⁾ Roozeboom, Ph. Ch. 28, 494 [1899].

²⁾ Dieses Verhalten, daß die aktive Säure in der gesättigten Lösung der inaktiven Säure unlöslich ist, habe ich, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, bei der Reindarstellung der aktiven Komponenten benutzt.

stoff durch Anthrachinon zu ersetzen. Man könnte aber, um den Bedingungen der Friedel-Craftsschen Synthese gerecht zu werden, an Stelle des Anthrachinons das Anthracen verwenden und versuchen, die entstehenden Benzoyl-anthracene durch Oxydation in Benzoyl-anthrachinone überzuführen. Perrier¹⁾, der jene Reaktion zuerst studiert hat, fand, daß das Einwirkungsprodukt von Benzoylchlorid auf Anthracen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff aus zwei isomeren Benzoyl-anthracenen vom Schmp. 143° und 75° besteht, deren Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen in Schwefelkohlenstoff verschieden leicht löslich sind, wodurch eine Trennung beider möglich wurde. Perrier, der später noch ein drittes isomeres Benzoylanthracen vom Schmp. 203° isolierte²⁾, hat über die Stellung, die das Benzoylradikal in seinen isomeren Benzoyl-anthracenen einnimmt, nichts mitgeteilt.

Unabhängig von Perrier haben dann Lippmann und Fleißner³⁾ diese Reaktion genauer studiert und über die Stellung des Benzoylrestes im Anthracenkern Klarheit geschaffen. Sie fanden, daß als Hauptprodukt der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthracen mittels Aluminiumchlorids in Schwefelkohlenstoff Anthraphenon vom Schmp. 148° entsteht, während als Nebenprodukt ein Dibenzoylanthracen, dessen Schmelzpunkt über 300° liegt, erhalten wird. Dieses Anthraphenon vom Schmp. 148° ist zweifellos identisch mit dem von Perrier erhaltenen Produkt vom Schmp. 143°. Lippmann und Keppich⁴⁾ haben den Körper der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unterworfen, wobei nur Anthrachinon und Benzoesäure sich bildeten. Damit war das Produkt vom Schmp. 148° als *meso*-Benzoylanthracen (Formel III):



hinlänglich charakterisiert⁵⁾).

Die Bildung der von Perrier beschriebenen zwei isomeren Benzoyl-anthracene vom Schmp. 75° und 203° haben Lippmann und Keppich nicht beobachtet. Doch konnten sie unter bestimmten Arbeitsverhältnissen außer dem bereits genannten Dibenzoyl-anthracen

¹⁾ Thèse inaugurale de la Faculté des Sciences de Paris, 1896.

²⁾ B. 33, 816 [1900].

³⁾ B. 32, 2249 [1899].

⁴⁾ B. 33, 3086 [1900].

⁵⁾ Vergl. auch Lippmann und Pollak, B. 34, 2766 [1901], wo eine bequeme Darstellungsmethode für das *meso*-Benzoyl anthracen beschrieben ist, bei der anstatt Aluminiumchlorid Zinkstaub als Kondensationsmittel benutzt wird.

in ziemlicher Menge ein Tribenzoyl-anthracen (Schmp. über 300°) isolieren, welches bei gelinder Oxydation mit Chromsäure in Eisessig »eine dem Anthrachinon dem Äußern nach sehr ähnliche Substanz, die in verfilzten Nadeln krystallisierte, und sich bei 255—256° verflüssigte«, lieferte. Leider haben die genannten Autoren dieses Produkt aus Mangel an Substanz nicht näher untersuchen können. Es wäre dann nämlich möglich gewesen, dieses Oxydationsprodukt mit den in vorliegender Arbeit beschriebenen Benzoyl-anthrachinonen zu vergleichen und so seine Konstitution festzustellen. Die von Lippmann und Keppich am Schlusse ihrer Beschreibung der Oxydation des erwähnten Tribenzoyl-anthracens gemachte Bemerkung: »Bei Behandlung mit überschüssiger Chromsäure konnte schließlich Anthrachinon und Benzoessäure erhalten werden« spricht allerdings nicht für die Annahme, daß einer der Benzoylreste jenes Tribenzoyl-anthracens in einem der beiden seitlichen Benzolringe des Anthracens gesessen haben könnte. Falls dies nämlich der Fall wäre, dürfte Anthrachinon als Oxydationsprodukt kaum zu erwarten sein. Angaben über eine Oxydation der von Perrier erhaltenen isomeren Benzoyl-anthracene vom Schmp. 75° und 203° liegen überhaupt nicht vor, doch ist anzunehmen, daß in ihnen der Benzoylrest in einen der beiden seitlichen Benzolringe des Anthracens eingetreten ist.

Unter diesen Umständen war es nicht geraten, die Benzoyl-anthrachinone auf dem eben beschriebenen Wege¹⁾ darzustellen.

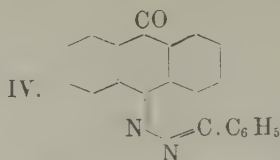
Die Benzoyl-anthrachinone nun, die man auch als Phthaloyl-benzophenone auffassen kann, zeigen in ihrem Verhalten Reduktionsmitteln gegenüber prinzipielle Unterschiede und sollen daher im Folgenden beschrieben werden.

Die Kondensation der beiden 1- und 2-Anthrachinon-carbonsäurechloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen geht bei dem 2-Isomeren mit bemerkenswerter Leichtigkeit vor sich, und Ausbeute und Reinheit der Reaktionsprodukte lassen nichts zu wünschen übrig. Das isomere 1-Anthrachinon-carbonsäurechlorid und noch mehr die daraus erhältlichen 1-Benzoyl-anthrachinone dagegen sind viel empfindlicher gegenüber Aluminiumchlorid, weshalb ein zu hohes und langes Erhitzen zu vermeiden ist. Die Ausbeute ist geringer und das Rohprodukt in der Regel unter anderem durch ein in wäßrigem Alkali mit blau-grüner Farbe lösliches Nebenprodukt verunreinigt, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

Beide Benzoyl-anthrachinone sind in reinem Zustande ungefärbte oder ganz schwach bräunlich gefärbte gut krystallisierende Verbindun-

1) Auf die Benzoyl-anthracene soll später noch zurückgekommen werden.

gen. Die Ortsbestimmung der 1-Isomeren, als 1.4-Diketonen, ist durch Überführung in ein *o*-Diazin mittels Hydrazins leicht zu bewerkstelligen. Diese *o*-Diazine (vergl. Formel IV) besitzen intensiv gelbe Farbe.



Die Lösungen in wäßrigem, alkalischem Hydrosulfit sind nach den bisherigen Erfahrungen bei den 1-Benzoyl-anthrachinonen rot, unterscheiden sich also in dieser Hinsicht nicht vom Anthrachinon selbst. Die 2-Isomeren dagegen liefern teils intensiv blaugüne, teils rotbraune Küpen.

Hervorstechende Unterschiede aber zeigen die beiden isomeren Verbindungsreihen bei der Reduktion in saurer Lösung. Löst man nämlich 1-Benzoyl-anthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure und setzt einige Stäubchen Kupfer- oder Aluminiumbronze oder auch Zinkstaub zu, so entsteht alsbald bei gewöhnlicher Temperatur, rascher noch beim Erwärmen auf ca. 40° eine intensiv grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen intensiv violetten bis violettblauen Niederschlag liefert. Diese Reaktion ist typisch für alle bisher dargestellten 1-Benzoyl-anthrachinone und äußerst empfindlich. Es genügen ganz geringe Mengen dieser Anthrachinonderivate, um die erwähnten Färbungen hervorzubringen.

Die isomeren 2-Benzoyl-anthrachinone dagegen zeigen diese Farbenreaktion nicht. Ihre Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure verändern sich bei Zusatz von Kupfer- oder Aluminiumbronze auch beim Erwärmen kaum und scheiden beim Verdünnen mit Wasser ganz schwach gelb gefärbte Reduktions-Produkte aus. Diese letzteren lösen sich zum größten Teile glatt in Alkali mit schwach gelber Farbe auf, während bei Zusatz von Natriumhydrosulfit zur alkalischen Lösung kein Farbumschlag eintritt. Beides Hinweise, daß hier die Reduktion in der Hauptsache zu Anthranolderivaten geführt hat, die in Alkali löslich sind und die Liebermannsche Reaktion nicht mehr geben¹⁾.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Anthrachinon-1-carbonsäurechlorids wurden jeweils zehn Teile Anthrachinon-1-carbonsäure und neun Teile

¹⁾ Über die Natur dieser Reduktionsprodukte soll später Näheres berichtet werden.

Phosphorpentachlorid in dreißig Teilen Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht, die Reaktionsmasse der Krystallisation überlassen, das Säurechlorid kalt abgesaugt und mit wenig Benzol und dann mit Äther gewaschen. Dieses Säurechlorid wurde ohne weitere Reinigung auf die Benzoyl-anthrachinone verarbeitet. Man kann auch die Darstellung des Säurechlorids und die Weiterkondensation mittels Aluminiumchlorids in einer Lösung durchführen unter Verwendung einer entsprechend größeren Menge des betreffenden Kohlenwasserstoffes. Die auf diese Weise erhaltenen Rohprodukte sind jedoch unreiner, und die Ausbeute ist geringer.



35 g Anthrachinon-carbonsäurechlorid werden in 180 g Chlorbenzol suspendiert und dazu bei $15-20^{\circ}$ innerhalb ca. $\frac{1}{2}$ Stunde 40 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid in drei Portionen zugesetzt und die Masse unter Einhaltung obiger Temperatur ca. eine weitere halbe Stunde durchgeschüttelt. Das Carbonsäurechlorid geht dabei allmählich mit brauner Farbe in Lösung, und es scheidet sich bei stärkerem Abkühlen ein feinkrystallinischer, brauner Niederschlag aus, der sich jedoch bald unter Selbsterwärmung auf 25° und Salzsäure-Entwicklung wieder löst. Man läßt bei 25° noch $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und erwärmt dann unter Chlorcalcium-Abschluß 3 Stunden lang auf $40-60^{\circ}$, läßt über Nacht im Ölbad erkalten, gießt die olivgrüne Reaktionsmasse auf Eis und destilliert nach Zugabe von 40 ccm Salzsäure das überschüssige Chlorbenzol mit Dampf über. Das zurückbleibende, graublau gefärbte Rohketon wird filtriert und mit Salzsäure und heißem Wasser gewaschen. Man kocht nun das Rohprodukt dreimal bezw. solange mit verdünntem Ammoniak aus, bis das Filtrat nicht mehr grün gefärbt ist. Dabei geht Anthrachinon-carbonsäure sowie ein mit grüner Farbe lösliches Nebenprodukt in Lösung. Das so erhaltene Rohketon enthält in geringer Menge ein sehr hartnäckig anhaftendes Nebenprodukt, welches durch direkte Krystallisation schwer zu entfernen ist. Folgende Arbeitsweise wurde am besten befunden. Man saugt den Niederschlag scharf ab und kocht ihn, ohne ihn zu trocknen, mit 375 ccm Eisessig auf, läßt erkalten und saugt das Rohketon von der violettbraun gefärbten Lauge ab. Dann erhitzt man den ungelösten Rückstand in 700 ccm Eisessig zum Sieden unter Zusatz von etwas Tierkohle und filtriert siedend heiß ab. Bei langsamem Abkühlen des Filtrates scheidet sich

das reine *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in Form schwach bräunlich-gelb-gefärbter, prächtig glänzender Plättchen vom Schmp. 238° (unkorr.) ab, die filtriert und mit Alkohol gewaschen werden. Man erhält 25 g Keton. Das Keton löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Auf Zusatz einiger Stäubchen Kupferbronze nimmt diese Lösung bald intensiv grüne Farbe an und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen intensiv violettblauen Niederschlag aus. Die Lösung in alkalischem Natriumhydrosulfit ist rot gefärbt.

0.1189 g Sbst.: 0.3159 g CO₂, 0.0407 g H₂O. — 0.1893 g Sbst.: 0.5027 g CO₂, 0.0636 g H₂O. — 0.1802 g Sbst.: 0.0735 g AgCl.

C₂₁H₁₁O₃Cl. Ber. C 72.72, H 3.20, Cl 10.23.
Gef. » 72.46, 72.27, » 3.83, 3.76, » 10.09.

Bei den Vorversuchen zur Reinigung des nach dem Auskochen mit Ammoniak erhaltenen Rohketons wurde von einem Ansatz dieses Rohprodukt zunächst zweimal mit der ca. 6-fachen Menge Alkohol ausgekocht. Als dann das erhaltene rot gefärbte Pulver viermal mit der je 6-fachen Menge Eisessig nacheinander ausgekocht wurde und die einzelnen Extrakte für sich der Krystallisation überlassen wurden, lieferte die erste Krystallisation ein rotes Produkt, das bei weiterem zweimaligen Krystallisieren aus Eisessig ein schneeweißes Pulver vom konstanten Schmelzpunkt von 177° gab, während die anderen Extrakte direkt Keton vom Schmp. 237–238° lieferten. Dieser Körper vom Schmp. 177° scheint das isomere *o*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon zu sein. Die Chlorbestimmung ergab annähernde Werte (berechnet Chlor für C₂₁H₁₁O₃Cl: 10.23, gefunden: 9.56). Von dem oben erhaltenen Hauptprodukt, das als *p*-Chlorbenzoylderivat angesprochen wurde, unterscheidet sich der Körper vom Schmp. 177° durch seine orangegelbe Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure und ferner durch sein Verhalten gegenüber alkalischem Natriumhydrosulfit, indem er nur wenig mit oranger Farbe löslich ist. Doch gibt die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls auf Zusatz von Kupferbronze eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen blauvioletten Niederschlag abscheidet. Dieses Nebenprodukt soll noch näher untersucht werden.

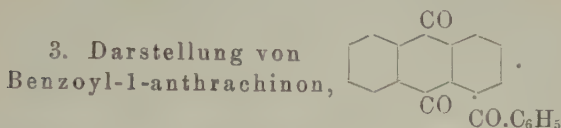
2. *o*-Diazin aus *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon und Hydrazin (Formel IV).

1.8 g *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon wird in 50 ccm Toluol zum Sieden erhitzt, die Lösung dann abgekühlt und mit 1.5 ccm Hydrazinhydrat versetzt. Es scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag von *o*-Diazin aus. Man erhitzt ca. ¼ Stunde zum Sieden, läßt erkalten, saugt das gelbe Produkt ab und wäscht mit Alkohol nach. Aus Eisessig erhält man gelbe Nadeln. Die Ausbeute ist quantitativ. In Schwefelsäure löst sich das *o*-Diazin mit roter Farbe. In organischen

Lösungsmitteln löst sich das Diazin mit grüner Fluoreszenz. Der Schmelzpunkt liegt noch über 300°.

0.1282 g Sbst.: 9.15 ccm N (23.5°, 759.5 mm).

$C_{21}H_{11}ON_2Cl$. Ber. N 8.17. Gef. N 8.21.

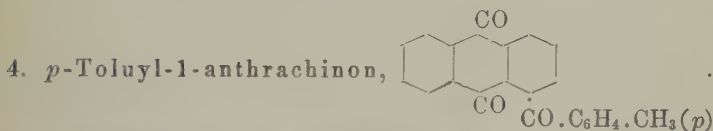


Dieser Körper wird in gleicher Weise, wie bei der Darstellung des Chlorderivates angegeben, aber unter Verwendung von Benzol erhalten. Die Ausbeute ist etwas geringer. Das reine Keton stellt ein schwach gelblichweißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 229° dar. Die Lösung in alkalischem Hydrosulfit ist rot, in konzentrierter Schwefelsäure schwach gelb. Die letztere wird auf Zusatz von Kupferbronze grün und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen intensiv blauvioletten Niederschlag ab.

0.1164 g Sbst.: 0.3432 g CO_2 , 0.0440 g H_2O .

$C_{21}H_{12}O_3$. Ber. C 80.77, H 3.88.

Gef. » 80.42, » 4.23.



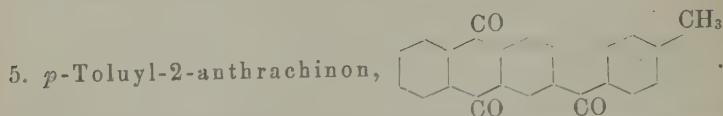
40 g Anthrachinon-1-carbonsäure werden mit 36 g Phosphorpentachlorid in 150 ccm Toluol zum Sieden erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Nach dem Erkalten werden noch 150 ccm Toluol zugegeben und in die Lösung bei 15–20° in $\frac{1}{3}$ Stunde 40 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen. Die Weiterverarbeitung der Reaktionsmasse geschah in gleicher Weise, wie für die Darstellung des *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinons angegeben wurde. Es wurden 20 g reines Keton erhalten. Das *p*-Toluyyl-1-anthrachinon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 200° und besteht aus fächerartigen, farblosen, dicken Plättchen. In organischen Lösungsmitteln löst sich der Körper in der Hitze leicht auf. Die Lösung in wäßrigem, alkalischem Natriumhydrosulfit ist rot. Mit Schwefelsäure erhält man eine gelbe, auf Zusatz von Kupfer oder Aluminium eine grüne Lösung, die mit Wasser einen blauen Niederschlag ausscheidet.

0.1021 g Sbst.: 0.3025 g CO₂, 0.0441 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₃. Ber. C 80.98, H 4.33.

Gef. » 80.80, » 4.84.

Das in gleicher Weise aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid und Anisol erhaltene *p*-Methoxybenzoyl-1-anthrachinon schmilzt bei 269° und gibt in konzentrierter Schwefelsäure mit Aluminium ebenfalls eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen blauen Niederschlag abscheidet.



Zu 50 g in 400 ccm Toluol suspendiertem Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid fügt man innerhalb einer halben Stunde bei 40–45° 50 g feinpulverisiertes Aluminiumchlorid und erhitzt darauf die braune Reaktionsmasse noch 4 Stunden auf 65–75°. Man gibt nach dem Erkalten auf Eis, versetzt mit 50 ccm Salzsäure und treibt das Toluol mittels Dampfs über. Das im Kolben zurückbleibende weiße Rohketon wird mit verdünntem Ammoniak zweimal ausgekocht und nach dem Waschen getrocknet. Ausbeute 58 g (Theorie 60 g). Aus Toluol krystallisiert, schmilzt das reine Keton bei 181–182°. Seine Küpe ist intensiv grün, besitzt aber keinerlei Affinität zur Pflanzenfaser. Die Lösung in Schwefelsäure ist schwachgelb und verändert ihre Farbe bei Zusatz von Kupferpulver kaum.

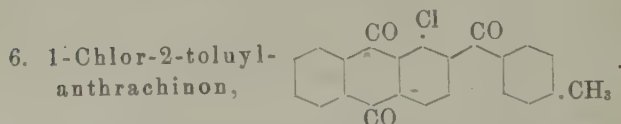
Kondensiert man das Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid mit *m*-Chlor-toluol, so resultiert ein Keton, dessen Küpe rotbraun gefärbt ist.

Analyse des *p*-Toluyll-2-anthrachinons vom Schmp. 181–182°.

0.1146 g Sbst.: 0.3385 g CO₂, 0.0426 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₃. Ber. C 80.98, H 4.33.

Gef. » 80.56, » 4.16.



25 g 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure¹⁾ werden in 250 ccm Toluol mit 22 g Phosphorpentachlorid $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt und

¹⁾ Für die Überlassung einer sehr schönen Probe dieser Verbindung spreche ich auch hierdurch der Direktion der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld meinen verbindlichsten Dank aus.

Über die Darstellung der 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure vergl. D. R.-P. 250742 (Bad. Anil. u. Soda-Fabrik).

zur abgekühlten Lösung 22 g Aluminiumchlorid unter gutem Schütteln zugesetzt. Das Aluminiumchlorid löst sich unter gleichzeitiger Bildung eines braunen Niederschlages auf. Nachdem 2 Stunden auf 50—70° erhitzt worden war, wurde, wie unter 5. angegeben, aufgearbeitet. Das erhaltene Rohketon wurde aus 350 ccm Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle krystallisiert, wobei 19 g schön krystallisierte, schwach bräunlich gefärbte Kryställchen resultierten. Der Schmelzpunkt des nochmals aus Eisessig krystallisierten Ketons liegt bei 193°. Die Lösung in alkalischem Hydrosulfit ist rotbraun gefärbt.

0.1252 g Sbst.: 0.0475 g AgCl.

$C_{22}H_{18}O_3Cl$. Ber. Cl 9.83. Gef. Cl 9.40.

Sitzung vom 10. Mai 1915.

Vorsitzender: Hr. E. Beckmann, Vizepräsident.

Nachdem die Protokolle der Generalversammlung und der Gesellschafts-Sitzung vom 26. April genehmigt sind, verliest der Schriftführer den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom gleichen Tage.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Huss, Richard, Rappstr. 17, Tübingen (durch C. Bülow R. Weinland);

Tausz, Dr.-Ing., E., Pécs (Ungarn) (durch C. Engler und H. Franzen);

Kautsky, H., Seesenerstr. 20, Berlin-Halensee (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer);

Kobelt, Dr. phil. V., Haberlandstr. 3, Berlin W. 30 (durch E. Hoffmann und M. K. Hoffmann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

2167c. Söderbaum, H. G., Jac. Berzelius Lettres. IV.: Correspondance entre Berzelius et P. L. Dulong (1819—1837). Upsala 1915.

2296. Binz, A., Technologische Vorträge. Berlin 1910/15.

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

I. Traube: Über Farbstoffe. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
E. Beckmann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 26. April 1915.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: E. Beckmann, C. Duisberg, E. Fischer, S. Gabriel, K. A. Hofmann, B. Lepsius, W. Marckwald, C. A. v. Martius, F. Mylius, F. Oppenheim, A. Rosenheim, W. Traube, H. Wichelhaus, W. Will, ferner der Leiter der Abteilung für chemische Sammel literature Hr. P. Jacobson.

17. Auf schriftlichem Wege (§ 15 der Statuten) wurde vom Vorstand am 19. März beschlossen, 10000 Mk. 5-prozentige Deutsche Reichsanleihe (2. Kriegsanleihe) zu zeichnen.

21. In die Hauskommission wird für den verstorbenen Hrn. G. Kraemer Hr. S. Gabriel gewählt. Den Vorsitz übernimmt Hr. W. Will.

22. Der Vorstand beschließt, Hrn. O. Diels zu bitten, die Vertretung der im Felde stehenden stellvertretenden Schriftführer übernehmen zu wollen.

Der Vorsitzende:
E. Beckmann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

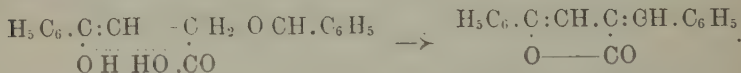
Mitteilungen.

95. W. Borsche: Über die Kondensation der γ -Keton-säuren mit Aldehyden. II.

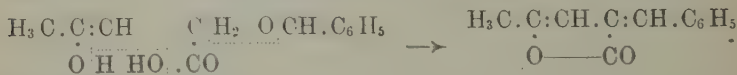
[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. April 1915.)

Wie ich vor etwa Jahresfrist an dieser Stelle¹⁾ mitteilte, vereinigen sich aromatische γ -Ketonsäuren vom Typus der β -Benzoylpropionsäure, für sich oder in Form ihrer Natriumsalze mit Essigsäureanhydrid und aromatischen Aldehyden erhitzt, mit letzteren unter zweimaligem Wasseraustritt zu Thieles 1-Benzal-3-phenyl-crotonlactonen:



Lävulinsäures Natrium sollte unter den gleichen Umständen die ebenfalls schon von Thiele²⁾, zusammen mit Tischbein und Lossow, untersuchten 1-Benzal-angelicalactone ergeben:



¹⁾ B. 47, 1108 [1914].

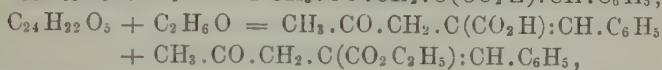
²⁾ A. 319, 180 [1901].

Das ist aber nach meinen Erfahrungen nicht der Fall. Vielmehr kondensieren sich 2 Mol. davon mit 2 Mol. Aldehyd unter Verlust von 3 Mol. Wasser:

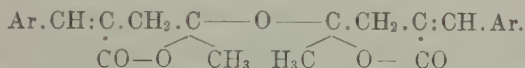


zu Verbindungen, die im Gegensatz zu den durch intramolekulare Wasserabspaltung aus einem Molekül Phenacyl-zimtsäure entstehenden Benzal-phenyl-crotonlactonen als intermolekulare Anhydride aus zwei Molekülen Acetonyl-zimtsäure betrachtet werden müssen.

Diese »dimolekularen Acetonyl-zimtsäureanhydride« sind schön krystallisierende Substanzen, die beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung zu einem Gemisch der ihnen zugrunde liegenden Acetonyl-zimtsäuren und ihrer Äthylester aufgespalten werden:



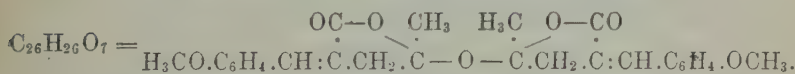
ursprünglich aber, wie aus ihrer Indifferenz gegen verdünnte, wäßrige Alkalilauge und ihrem Verhalten gegen Phenyl-carbaminsäurehydrazid hervorgeht, weder Carboxyle noch Keton-Carbonyle enthalten und danach folgendermaßen konstituiert sein dürften:



Experimentelles.

Das Anfangsglied der Reihe, dimolekulares α -Acetonyl-zimtsäureanhydrid, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_5$, das aus Methylalkohol in gelben, bei 108—109° schmelzenden Nadeln krystallisiert, entsteht bei mehrstündigem Erwärmen von lävulinsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd, aber nur in so geringer Menge, daß ich es nicht näher untersucht, sondern mich auf das Studium der glatter verlaufenden Kondensation von Natrium-lävulinat mit Anisaldehyd, Piperonal und Zimtaldehyd beschränkt habe.

I. Natrium-lävulinat und Anisaldehyd,



28 g sorgfältigst getrocknetes Natrium-lävulinat wurden mit 56 g Acetanhydrid und 28 g Anisaldehyd 12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann noch warm mit 150 ccm Wasser verrührt. Am nächsten Morgen hatte sich ein dunkelbrauner, von Schmier durchtränkter

Krystallkuchen abgeschieden. Er wurde mit 50 ccm Alkohol durchgeknetet, abgesaugt und wiederholt mit kaltem Alkohol nachgewaschen, schließlich mit 50 ccm Alkohol aufgeköcht und nach dem Erkalten abermals scharf abgesaugt. Dabei blieben auf dem Filter 8.5 g des Kondensationsproduktes in dunkelgelben Nadeln. Die vereinigten alkoholischen Filtrate davon wurden stark eingeeengt und lieferten nach einigen Tagen noch weitere 1.1 g krystallisierter Substanz. Aus ihren Mutterlaugen ließ sich durch Wasserdampf ziemlich viel unveränderter Anisaldehyd abdestillieren; im Kolben blieb ein brauner, zähflüssiger, nicht krystallisierbarer Rückstand.

Das krystallisierte Reaktionsprodukt löste sich schwer in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig, Aceton und Chloroform; aus letzterem wurde es durch heißen Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 137—138° gefällt.

0.1596 g Subst.: 0.4068 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₂₆H₂₆O₇. Ber. C 69.30, H 5.82.

Gef. » 69.51, » 5.81.

Aufspaltung der Verbindung C₂₆H₂₆O₇ zu α -Acetonyl-*p*-methoxy-zimtsäure (α -Anisal-lävulinsäure),

CH₃.CO.CH₂.C(CO₂H):CH.C₆H₄.OCH₃,

und α -Anisal-lävulinsäure-äthylester.

6 g des dimolekularen α -Anisal-lävulinsäure-anhydrids wurden mit 80 ccm Alkohol übergossen, 100 ccm Wasser und 6 g Natriumcarbonat hinzugefügt und über freier Flamme gekocht, bis eine klare, dunkelgelbe Lösung entstanden war. Sie wurde noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt, durch Einengen in einer Schale vom Alkohol und nach dem Erkalten durch Äther von einem dabei ausgeschiedenen bräunlichen Öl befreit, dann salzsauer gemacht und wieder ausgeäthert. Dieser zweite ätherische Auszug hinterließ bei freiwilligem Verdunsten 3.7 g rohe α -Anisal-lävulinsäure in bräunlichen Nadeln. Sie wurden einige Male aus der sechsfachen Menge heißen Benzols umkrystallisiert und so fast weiß mit dem von Thiele, Tischbein und Lossow loc. cit. angegebenen Schmp. 119—120° erhalten.

0.1766 g Subst.: 0.4310 g CO₂, 0.0970 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₄. Ber. C 66.67, H 5.98.

Gef. » 66.56, » 6.14.

Der Ätherauszug der sodaalkalischen Flüssigkeit wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und in einem gewogenen Kölbchen verdampft. Dabei blieben 2.2 g eines nicht erstarrenden Öles zurück, das in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid fast augenblicklich unter Bildung

eines schwer löslichen Niederschlages reagierte. Aus viel siedendem Alkohol oder besser aus Eisessig + Wasser setzte er sich in weißen, bei 203—204° schmelzenden Blättchen ab; es lag also die Vermutung nahe, daß es sich um das nach Walbaum¹⁾ bei dieser Temperatur schmelzende Anisal-semicarbazon handle. Indessen war das Ausgangsmaterial vollkommen geruchlos gewesen. Die Verbindung wurde deshalb analysiert und nun zeigte sich, daß etwas ganz anderes vorlag, nämlich das Semicarbazon des α -Anisal-lävulinsäure-äthylesters.

0.2698 g Sbst.: 0.5984 g CO₂, 0.1622 g H₂O. — 0.1776 g Sbst.: 20.8 ccm N (13°, 750 mm).

C₁₆H₂₁O₄N₃. Ber. C 60.14, H 6.63, N 13.19.

Gef. » 60.49, » 6.73, » 13.61.

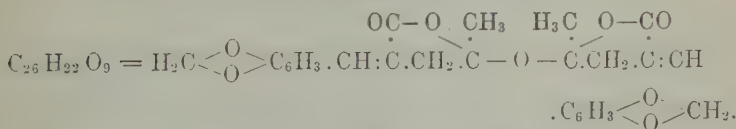
α -Anisal-lävulinsäure und Anisaldehyd.

α, δ -Dianisal-lävulinsäure,



Um die α -Stellung des Anisalrestes in meiner Anisal-lävulinsäure experimentell mit aller Sicherheit nachzuweisen, löste ich 1.2 g davon in 18 ccm Wasser + 0.4 g Ätznatron und erwärmte mit 0.7 g Anisaldehyd und 5 ccm Alkohol einige Minuten über die zum Verschwinden des Aldehyds erforderliche Zeit hinaus auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen fällte Salzsäure aus der alkalischen Flüssigkeit ein gelbes, schnell erstarrendes Öl, das aus siedendem Alkohol in gelblichen Nadelchen krystallisierte und in jeder Hinsicht mit der früher²⁾ beschriebenen α, δ -Dianisal-lävulinsäure übereinstimmte.

II. Natrium-lävulinat und Piperonal,



Das Kondensationsprodukt aus Natrium-lävulinat und Piperonal gewann ich unter ganz denselben Bedingungen wie die Anisalverbindung; die Ausbeute daran aus 28 g Natriumsalz betrug in der Regel 10—11 g. In rohem Zustande bildete es ein rotstichig gelbes Krystallpulver, nach dem Umkrystallisieren — 2 g wurden dazu in 40 ccm kochendem Chloroform gelöst, filtriert und mit 40 ccm Alkohol verdünnt — orangegelbe Nadeln vom Schmp. 187°.

¹⁾ J. pr. [2] 68, 235 [1903].

²⁾ B. 47, 1120 [1914].

0.2303 g Sbst.: 0.5525 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 0.3402 g CO₂, 0.0593 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₉. Ber. C 65.25, H 4.64.
Gef. » 65.43, 65.52, » 4.69, 4.68.

Aufspaltung der Verbindung C₂₆H₂₂O₉ zu α -Piperonyliden-lävulinsäure, CH₃.CO.CH₂.C(CO₂H):CH.C₆H₅ <O>CH₂ und α -

Piperonyliden-lävulinsäure-äthylester.

Nach verschiedenen Vorversuchen habe ich die Verbindung C₂₆H₂₂O₉ schließlich folgendermaßen zu α -Piperonyliden-lävulinsäure hydrtisiert:

6 g wurden mit 6 g Na-Carbonat, 90 ccm Alkohol und 90 ccm Wasser auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt, obgleich das Ausgangsmaterial bereits nach der Hälfte der Zeit vollkommen gelöst war. Dann spülte ich mit 45 ccm Wasser in eine Schale, verjagte durch einstündiges Einengen den Alkohol und extrahierte die ölig ausgeschiedenen neutralen Spaltungsprodukte nach dem Erkalten mit Äther. Die ausgeätherte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Salzsäure erst eine milchige Trübung, dann eine bräunliche, allmählich erstarrende Fällung von roher α -Piperonyliden-lävulinsäure (4 g). Sie wurde ebenfalls mit Äther aufgenommen, über CaCl₂ getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einige Male aus wenig heißem Benzol umkrystallisiert. So erhielt ich schließlich 2.7 g reiner Substanz in schwach gelblichen, derben Prismen vom Schmp. 125—126°.

0.2470 g Sbst.: 0.5677 g CO₂, 0.1103 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₅. Ber. C 62.88, H 4.81.
Gef. » 62.68, » 5.00.

Die Menge des neutralen Produkts betrug etwa 1.8 g. Es war ein bräunliches Öl, das nach einiger Zeit fest zu werden begann. Eine Probe davon gab nach öfterem Umkrystallisieren aus Ligroin gelbliche Kryställchen vom Schmp. 84—85°, die bei der Analyse annähernd auf α -Piperonyliden-lävulinsäure-äthylester stimmende Werte lieferten. Die Reinigung der Gesamtmenge auf diesem Wege wäre aber zu unsicher und zu verlustreich gewesen. Sie wurde deshalb in Alkohol gelöst und in das Semicarbazon verwandelt, das in seinen Eigenschaften wieder sehr dem Piperonal-semicarbazon ähnelte. Wie dieses löste es sich kaum in Alkohol, aber leicht in heißer Essigsäure, aus der es Wasser in weißen, bei 212° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen fällte.

0.1580 g Sbst.: 0.3328 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1650 g Sbst.: 18.2 ccm N (16°, 750 mm).

C₁₆H₁₉O₅N₃. Ber. C 57.61, H 5.74, N 12.64.

Gef. » 57.44, » 5.81, » 12.69.

α-Piperonyliden-lävulinsäure und Piperonal:

α,δ-Dipiperonyliden-lävulinsäure,



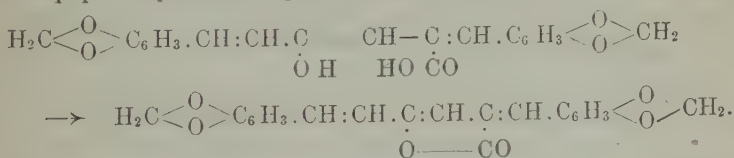
α-Piperonyliden-lävulinsäure läßt sich in alkalischer Lösung unter denselben Bedingungen und ebenso leicht wie α-Anisal-lävulinsäure noch einmal mit aromatischen Aldehyden kondensieren. Bei Anwendung von Piperonal führt der Versuch zu α,δ-Dipiperonyliden-lävulinsäure. Sie wird durch Salzsäure als dunkelgelbes, amorphes Harz gefällt, das aber beim Aufkochen mit Alkohol schnell in ein gelblich-weißes Krystallpulver übergeht. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther schmilzt es bei 201°.

0.1280 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0506 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₇. Ber. C 66.30, H 4.24.

Gef. » 66.14, » 4.42.

Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, schwefelsäurehaltiges Acetanhydrid usw. wird α,δ-Dipiperonyliden-lävulinsäure wie die anderen Säuren dieser Gruppe¹⁾ in ein dreifach ungesättigtes Lacton, 1,4-Dipiperonyliden-angelicalacton, verwandelt:



Bequemer gewinnt man letzteres jedoch aus δ-Piperonyliden-lävulinsäure²⁾,



nach dem l. c. angegebenen Verfahren durch Erhitzen ihres Na-Salzes mit Piperonal und Essigsäureanhydrid. Es löst sich kaum in Alkohol, Eisessig oder Chloroform, reichlich in kochendem Nitrobenzol und

¹⁾ B. 47, 1108 [1914].

²⁾ Aus 11.6 g Lävulinsäure in 200 ccm Wasser, 15 g Piperonal in 100 ccm Alkohol durch kurzes Erwärmen mit 160 ccm fünfprozentiger Natronlauge. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol und setzt sich daraus beim Erkalten in gelblichen Krystallen vom Schmp. 150° ab.

krystallisiert daraus in rotbraunen Nadelchen, die sich bei 260—261° verflüssigen und von SO_4H_2 mit blauroter Farbe aufgenommen werden.

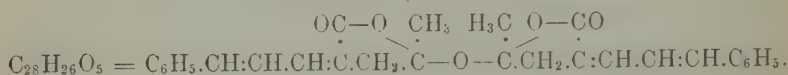
0.2048 g Sbst.: 0.5211 g CO_2 , 0.0740 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 69.50, H 3.90.

Gef. » 69.40, » 4.04.

Ein Versuch, das Lacton in der üblichen Weise durch heiße, wäßrig-alkoholische Sodalösung aufzuspalten, scheiterte an seiner außerordentlich geringen Löslichkeit. Nach dreitägiger Einwirkung waren von 2 g Ausgangsmaterial noch über 0.5 g unangegriffen, der Rest aber schon zu nicht mehr krystallisierenden Substanzen zersetzt.

III. Na-lävulinat und Zimtaldehyd:



28 g lävulinsaures Natrium wurden genau wie vorher und mit etwa der gleichen Ausbeute (10—12 g) an Kondensationsprodukt mit Zimtaldehyd und Acetanhydrid umgesetzt und weiter verarbeitet. Dabei blieb schließlich das rohe α -Cinnammal-lävulinsäure-anhydrid als blutrotes Krystallmehl auf dem Filter, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Aceton, noch leichter in Chloroform. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 80 Tln. siedenden Alkohols bildete es gelbrote Nadelchen vom Schmp. 166°, die sich in kleinen Mengen unter stark vermindertem Druck (15 mm) ohne erhebliche Zersetzung destillieren ließen.

0.2394 g Sbst.: 0.6630 g CO_2 , 0.1226 g H_2O . — 0.1497 g Sbst.: 0.4151 g CO_2 , 0.0786 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_5$. Ber. C 75.98, H 5.93.

Gef. » 75.67, 75.62, » 5.71, 5.87.

Aufspaltung der Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_5$ zu α -Cinnammal-lävulinsäure, $\text{H}_3\text{C}_6.\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, und ihrem Äthylester.

Zur Überführung in α -Cinnammal-lävulinsäure erwärmte ich 6 g des Anhydrids mit 60 ccm Alkohol, 60 ccm Wasser und 3 g Na-Carbonat zwei Stunden auf dem Wasserbade. Dabei entstand eine klare, dunkelgelbe Lösung, die sich aber beim Einengen durch Abscheidung von Cinnammal-lävulinsäure-äthylester bald milchig trübte. Sie wurde durch Ausäthern davon befreit und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt; es fiel ein rotes, schnell erstarrendes Harz (nach dem Trocknen etwa 5 g), das, zweimal aus der zehnfachen Menge heißen Ben-

zols umkrystallisiert, 4 g reiner α -Cinnammal-lävulinsäure in gelblich-weißen, bei 154—155° schmelzenden Nadeln ergab:

0.1628 g Sbst.: 0.4373 g CO₂, 0.0893 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.01, H 6.13.

Gef. » 73.26, » 6.14.

Die Ausbeute an rohem α -Cinnammal-lävulinsäure-äthylester betrug 0.7 g. Er verwandelte sich nach kurzem Stehen in eine strahlige Krystallmasse, die mit warmem Ligroin aufgenommen und so von harzigen Verunreinigungen getrennt wurde. Beim Erkalten krystallisierte er in flachen, gelblichen Spießen wieder aus, deren Schmelzpunkt sich auch durch öftere Wiederholung des Verfahrens nicht über 62—63° hinaustreiben ließ.

0.1544 g Sbst.: 0.4200 g CO₂, 0.0978 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₃. Ber. C 74.38, H 7.03.

Gef. » 74.19, » 7.08.

α -Cinnammal- δ -anisal-lävulinsäure,

H₃C₆.CH:CH.CH:C(CO₂H).CH₂.CO.CH:CH.C₆H₄.OCH₃,

kann entweder aus α -Cinnammal-lävulinsäure und Anisaldehyd durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder besser aus dem früher beschriebenen 1-Cinnammal-4-anisalangelicalacton,

H₃C₆.CH:CH.CH:C.CH:C.CH:CH.C₆H₄.OCH₃

CO — O

gewonnen werden; 2 g davon waren nach zwölfstündigem Kochen mit 2 g Na-Carbonat, 50 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol völlig zu α -cinnammal- δ -anisal-lävulinsäurem Natrium gelöst. Die Säure selbst löst sich nur wenig in siedendem Alkohol, leichter in heißer Essigsäure; sie krystallisiert daraus in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 233—234°.

0.1792 g Sbst.: 0.4966 g CO₂, 0.0918 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₄. Ber. C 75.83, H 5.79.

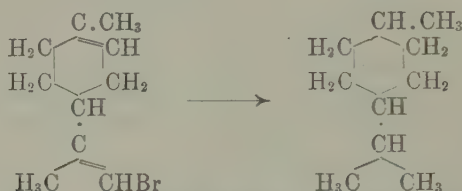
Gef. » 75.59, » 5.73.

96. W. Borsche und G. Heimbürger: Katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen. (Nachtrag.)

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 1. Mai 1915.)

Die wenigen früheren Angaben über die katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen, die wir unlängst¹⁾ bei der Mitteilung unserer eigenen Erfahrungen auf diesem Gebiet erwähnten, können wir jetzt noch durch einige weitere, an allgemein zugänglicher Stelle bisher nicht veröffentlichte Beobachtungen von anderer Seite ergänzen, auf die wir von Hrn. Geh.-Rat Wallach gütigst aufmerksam gemacht werden. A. Hallstein hat bereits vor einigen Jahren im hiesigen Institut 9-Brom- $\Delta^{1,8(9)}$ -menthadien nach Skita zu *p*-Menthan reduziert²⁾:



Dagegen hat C. Ottmers aus dem ungesättigten Isopinol-dibromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$, nach dem gleichen Verfahren gesättigtes Dihydro-isopinol-dibromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OBr}_2$, erhalten. Der Ersatz der Halogenatome durch Wasserstoff gelang ihm erst, als er den dabei entstehenden Bromwasserstoff durch Zusatz von Basen (Piperidin oder Chinolin) unschädlich machte³⁾. Einer ähnlichen Versuchsanordnung haben sich, wie uns Hr. M. Busch soeben freundlichst mitteilt, kürzlich auch Busch und Stöve bedient, um den Halogengehalt organischer Halogenverbindungen mit Hilfe des Paalschen Reduktionsverfahrens quantitativ zu bestimmen⁴⁾.

¹⁾ B. 48, 452 [1915].

²⁾ A. Hallstein, Beiträge zur Kenntnis des α -Terpineols, β -Terpineols und des Δ^1 -Menthenons (Dissert., Göttingen 1913, S. 11, 19.

³⁾ C. Ottmers, Über einige Abkömmlinge des Pinols (Dissert., Göttingen 1912), S. 63 ff.

⁴⁾ Siehe dazu auch Z. Ang. 27, 432 [1914].

97. A. Windaus und C. Resau: Über die Oxydation des Cholesteryl-acetats mit Chromsäure.

(XX. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins.)

[Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie in Innsbruck.]

(Eingegangen am 15. April 1915.)

Schon Mauthner und Suida haben Cholesterylacetat, $C_{27}H_{45}(O.CO.CH_3)$, in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydiert¹⁾ und hierbei als hauptsächliches Oxydationsprodukt β -Oxy-cholestenolacetat, $C_{27}H_{43}O(O.CO.CH_3)$, erhalten. Dieses Produkt, der Essigsäureester eines Ketonalkohols, liefert bei der Verseifung zunächst das freie β -Oxy-cholestenol, $C_{27}H_{44}O_2$, das indessen sehr leicht Wasser abspaltet und in ein ungesättigtes Keton, das Oxy-cholesterylen $C_{27}H_{42}O$, übergeht²⁾. Nach welchem Reaktionsschema das β -Oxy-cholestenolacetat aus dem Cholesterylacetat entsteht, ist bisher nicht klargelegt worden. Wir haben darum die Untersuchung dieses Oxydationsvorganges wieder aufgenommen und sind dabei zu den folgenden Resultaten gelangt.

Das Oxy-cholesterylen ist wahrscheinlich ein doppelt ungesättigtes Keton. Bei langdauernder Einwirkung von Platin und Wasserstoff liefert es β -Cholestan, den gesättigten Stammkohlenwasserstoff der Cholesterinreihe. Das Oxy-cholesterylen besitzt also noch dasselbe Kohlenstoffskelett wie das Cholesterin; eine Ringbildung, wie sie vermutlich bei der Oxydation des freien Cholesterins mit Chromsäure eintritt³⁾, hat hier nicht stattgefunden. Bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol nimmt das Oxy-cholesterylen 4 Atome Wasserstoff auf und geht in einen Alkohol vom Schmp. 116^0 und der Formel $C_{27}H_{46}O$ über. Dieser Alkohol, der Pseudocholesterin heißen soll, addiert noch Brom; er besitzt besonderes Interesse, weil er das erste künstlich bereitete Strukturisomere⁴⁾ des Cholesterins darstellt und weil solche Isomere vermutlich in den zahlreichen Sterinen, $C_{27}H_{46}O$, des Tier- und Pflanzenreiches vorliegen. In seinen Farbenreaktionen und Löslichkeitsverhältnissen ist das Pseudocholesterin dem Cholesterin sehr ähnlich, doch zeigt es zwei wesentliche Unter-

¹⁾ M. 17, 594 [1896].

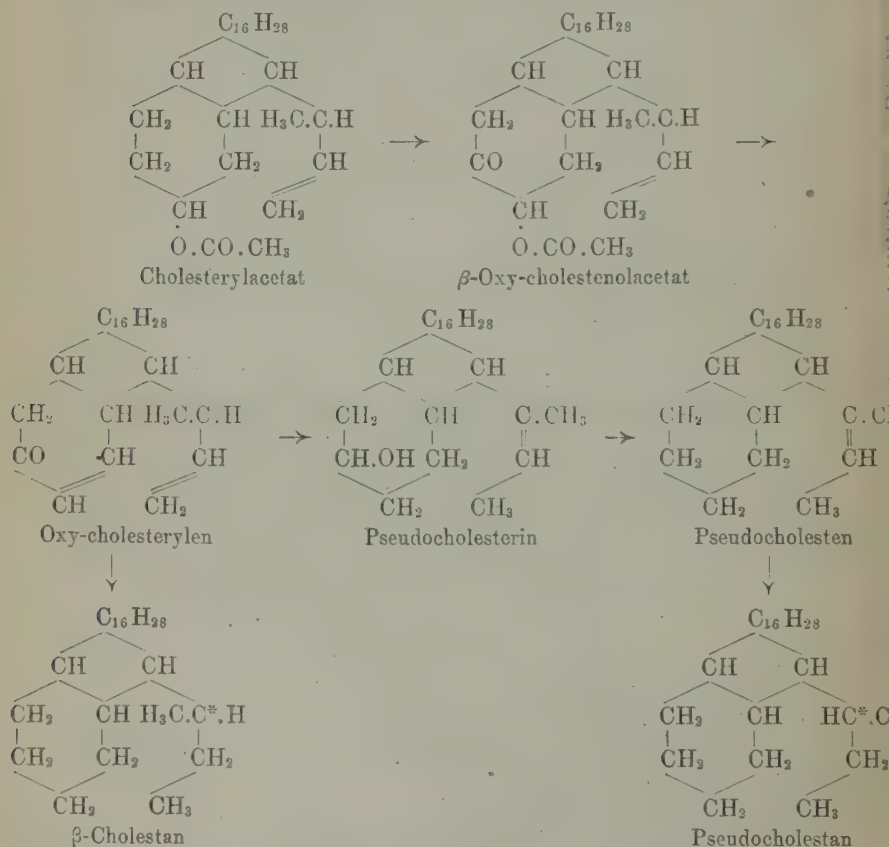
²⁾ Mauthner und Suida, die für das Cholesterin an Stelle der Formel $C_{27}H_{46}O$ die Formel $C_{27}H_{44}O$ vorziehen, haben auch diesem Oxydationsprodukt zwei Wasserstoffatome weniger erteilt als in den obenstehenden Formeln angenommen worden sind.

³⁾ Windaus, B. 39, 2262 [1906].

⁴⁾ Das β -Cholesterin von Diels und Linn ist wahrscheinlich ein stereoisomeres Cholesterin, B. 41, 260 [1908].

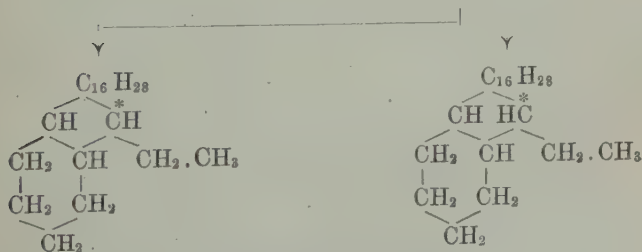
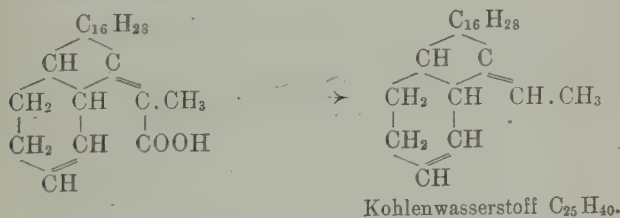
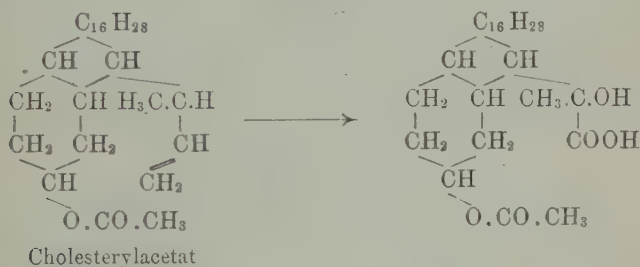
schiede gegenüber dem gewöhnlichen Cholesterin; es dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts und es gibt mit Saponinen keine Additionsverbindungen.

Bei der Reduktion des Oxy-cholesterylens mit Natrium und Äthylalkohol muß eine Umlagerung oder eine Verschiebung der doppelten Bindungen vor sich gehen. Wird nämlich im Pseudocholesterin die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt, erhält man nicht das erwartete Cholesten, welches dem Cholesterin entspricht, sondern ein Isomeres, das Pseudocholesten von Mauthner¹⁾, das auch bei vollständiger Reduktion nicht das gewöhnliche Cholestan, sondern hauptsächlich Pseudocholestan liefert. Die erwähnten Umsetzungen können durch die folgenden Formeln veranschaulicht werden, die indessen nicht frei von willkürlichen Annahmen sind.



¹⁾ M. 28, 1117 [1907].

Bei der Darstellung des β -Oxy-cholestenolacetats entstehen auch saure Oxydationsprodukte. Da diese nicht krystallisieren, haben wir sie im Vakuum destilliert, wobei sie unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Essigsäure einen doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{25}H_{40}$ liefern. Die Säure, aus welcher dieser Kohlenwasserstoff hervorgeht, ist also wahrscheinlich das Acetyl-derivat einer Oxysäure mit 26 Kohlenstoffatomen. Der Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{40}$, der prächtig krystallisiert, nimmt bei der Reduktion vier Atome Wasserstoff auf und gibt, da hierbei ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet wird, ein Gemisch zweier stereoisomerer Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{25}H_{44}$. Ein Versuch, die erwähnten Reaktionen zu veranschaulichen, soll sich ganz an die frühere Formulierung der Cholesten-Oxydationsprodukte anschließen¹⁾.



Kohlenwasserstoffe $C_{25}H_{44}$.

¹⁾ B. 47, 1231 [1914].

Experimenteller Teil.

Das zu den Versuchen verwendete Oxy-cholesterylen haben wir durch Oxydation des Cholesterylacetats mit Chromsäure nach den Angaben von Mauthner und Suida bereitet. Hierbei entsteht neben amorphen Säuren (siehe unter B) das β -Oxy-cholestenolacetat, das wir durch Verseifung mit alkoholischer Salzsäure in Oxy-cholesterylen übergeführt haben.

A. Umsetzungen mit Oxy-cholesterylen.

1. Reduktion des Oxy-cholesterylens mit Platin und Wasserstoff: 3 g Oxy-cholesterylen wurden in Äther gelöst und nach Willstätter und Mayer¹⁾ mit Platinmohr und Wasserstoff drei Tage behandelt. Nach dem Filtrieren wurde der Äther abgedunstet und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so glänzende Blättchen, die bei 80° schmelzen und von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure nicht verändert werden. Wie die Analyse ergibt, stellt das Reduktionsprodukt einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{27}H_{48}$ dar.

0.1646 g Sbst.: 0.5257 g CO_2 , 0.1912 g H_2O .

$C_{27}H_{48}$. Ber. C 87.01, H 12.99.

Gef. » 87.10, » 12.99.

*Der Kohlenwasserstoff besitzt denselben Schmelzpunkt und dieselbe Krystallform wie das β -Cholestan. Ein von Hrn. Prof. Diels freundlichst zur Verfügung gestelltes Präparat von β -Cholestan gab keine Schmelzpunktserniedrigung mit unserem Material, so daß die Identität sichergestellt erscheint.

2. Reduktion des Oxy-cholesterylens mit Natrium und Äthylalkohol: 8 g Oxy-cholesterylen wurden in absolutem Alkohol gelöst und allmählich in der Siedehitze mit 14 g metallischem Natrium versetzt. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde Wasser bis zur Trübung hinzugefügt; bei langsamem Abkühlen schieden sich schöne, farblose Krystallnadeln ab, die meist durch etwas braungefärbte Schmiere verunreinigt waren. Durch Behandeln mit verdünntem Alkohol und Abgießen von der schwer löslichen Schmiere wurde das Reduktionsprodukt, das Pseudocholesterin, rein erhalten. Es zeigt den Schmp. 116° und ist sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, ziemlich leicht löslich in Aceton und absolutem Alkohol, schwer löslich in verdünntem Alkohol und Petroläther. Das Pseudocholesterin nimmt deutlich Brom auf und gibt die typische Liebermann-Burchardsche Cholestolprobe, dagegen liefert es mit Digitonin keine schwer lösliche Additionsverbindung.

¹⁾ B. 41, 2199 [1908].

0.1927 g Subst.: 0.5906 g CO₂, 0.2070 g H₂O.

C₂₇H₄₆O. Ber. C 83.86, H 12.00.

Gef. » 83.59, » 12.02.

0.2344 g Subst. wurden zu 25 cem Benzol gelöst, l — 200 mm, $\alpha = + 1.08^\circ$.

$[\alpha]_D^{20} = + 57.59^\circ$.

Benzoat: 1 g Pseudocholesterin wurde in Pyridin gelöst und mit 1 cem Benzoylchlorid versetzt. Nach zwei Tagen wurde das gebildete Benzoat mit Wasser als braune Masse ausgefällt und wiederholt aus Äther-Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so einen Filz mikroskopisch feiner Nadeln, die den Schmp. 155—156° zeigen und selbst in heißem Alkohol schwer löslich sind.

0.2302 g Subst.: 0.7049 g CO₂, 0.2148 g H₂O.

C₃₄H₅₀O₂. Ber. C 83.21, H 10.28.

Gef. » 83.51, » 10.44.

3. Übergang von Pseudocholesterin in Pseudocholesten: 2 g Pseudocholesterin wurden in der üblichen Weise mit Phosphor-pentachlorid in das Chlorid verwandelt; da dieses nicht krystallisierte, wurde es sofort in absolut-alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert. Nach Verbrauch von 5 g Natrium wurde die Lösung vorsichtig mit Wasser verdünnt und erkalten gelassen. Der gesuchte Kohlenwasserstoff schied sich dann in flachen Nadeln ab, die aus Äther-Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie schmelzen bei 78—79°, sie addieren ein Molekül Brom und liefern hierbei ein Dibromid vom Schmp. 116°. Hieraus ergibt sich, daß der erhaltene ungesättigte Kohlenwasserstoff nicht, wie erwartet, mit dem Cholesten identisch ist, das bei 89—90° schmilzt und auch ein Dibromid von ganz anderen Eigenschaften liefert¹⁾. Dagegen stimmen die Eigenschaften unseres Kohlenwasserstoffs gut mit denjenigen des Pseudocholestens überein, das bei 78—79° schmilzt und ein Dibromid vom Schmp. 116—117° gibt²⁾. Wir haben darum Hrn. Prof. Mauthner gebeten, uns ein Vergleichspräparat seines Pseudocholestens zuzusenden zu wollen. Das uns übersandte Pseudocholesten, für welches wir Hrn. Prof. Mauthner vielmals danken, ergab mit unserem Kohlenwasserstoff keine Schmelzpunktserniedrigung, so daß wir die Identität für sichergestellt erachten.

B. Umsetzungen mit den sauren Oxydationsprodukten des Cholesterylacetats.

Die bei der Oxydation des Cholesterylacetats erhaltenen Säuren stellen gelbe, gummiartige Massen dar; sie wurden in eine Retorte gebracht und im Vakuum erhitzt; bei einer Temperatur von 320° des Luftbades und bei 25 mm Druck destillierte ein schwach gelb ge-

¹⁾ M. 15, 86 [1894].

²⁾ Mauthner, loc. cit.

färbtes Öl über, das meist schon im Retortenhals und in der Vorlage krystallinisch wurde und im Verlauf einer Stunde vollständig zu einer festen Masse erstarrt war. Diese wurde in Äther gelöst und zur Entfernung saurer Verunreinigungen mit verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt; dann wurde die ätherische Lösung abdestilliert und der Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so den neuen Kohlenwasserstoff in prächtigen Krystallnadeln, die bei 76° schmelzen; sie sind leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigäther, schwer löslich in kaltem Äthylalkohol und in Methylalkohol. Bei der Liebermann-Burchardschen Probe tritt nur eine gelbrote Verfärbung auf, die allmählich in rotbraun übergeht.

0.2105 g Sbst.: 0.6777 g CO_2 , 0.2306 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}$. Ber. C 88.15, H 11.85.

Gef. » 87.81, » 12.25.

0.5393 g Sbst. wurden zu 25 ccm Benzol gelöst, $l = 200$ mm. $\alpha = -6.18^{\circ}$.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -142.9^{\circ}$.

Bromid: Obschon der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{25}\text{H}_{40}$, wie die Reduktion beweist, zwei doppelte Bindungen besitzt, nimmt er doch nur 1 Mol. Brom auf. Zur Bereitung des Bromids wurde 1 g Kohlenwasserstoff in möglichst wenig Äther gelöst und mit einer Brom-Eisessiglösung versetzt, bis die braune Farbe des Broms bestehen blieb. Nach einigem Stehen schied sich das Dibromid in kleinen, glänzenden Krystallen aus, die aus Aceton umkrystallisiert wurden. Man erhält so lange, dünne Nadelchen vom Schmp. 147° , die sich leicht in Äther, schwer in Eisessig lösen.

3.935 mg Sbst.: 8.65 mg CO_2 , 2.87 mg H_2O . — 5.685 mg Sbst.: 9.32 mg AgBr.

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{Br}_2$. Ber. C 59.98, H 8.06, Br 31.96.

Gef. » 59.96, » 8.16, » 32.34.

Reduktion des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{25}\text{H}_{40}$ mit Platin und Wasserstoff: 6 g des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{25}\text{H}_{40}$ wurden in Äther gelöst und mehrere Stunden mit Platinmohr und Wasserstoff behandelt, wobei ein lebhafter Verbrauch von Wasserstoff stattfand; nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert und in perlmutterglänzenden Täfelchen erhalten; diese waren indessen noch nicht rein, da sie ein zwar geringes, aber deutliches Aufnahmevermögen für Brom besaßen.

Um den gesättigten Kohlenwasserstoff ganz frei von ungesättigten Verunreinigungen zu erhalten, haben wir ein sehr brauchbares Verfahren aufgefunden, das uns inzwischen häufig gute Dienste geleistet hat. Löst man nämlich das Gemisch der Kohlenwasserstoffe in wenig Äther oder Chloroform und fügt Essigsäureanhydrid und etwas

konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so wird der gesättigte Kohlenwasserstoff nicht angegriffen und scheidet sich nach dem Verdunsten des Äthers in schönen Krystallen aus, während der ungesättigte Kohlenwasserstoff in ein wasserlösliches Derivat verwandelt wird. Mit konzentrierter Schwefelsäure allein läßt sich die Trennung nicht bewerkstelligen, der Zusatz von Essigsäureanhydrid ist wesentlich.

Auf diesem Wege erhielten wir nunmehr ein vollkommen gesättigtes Reduktionsprodukt vom Schmp. 65°. Dieses Reduktionsprodukt stellt, wie schon im theoretischen Teil erwähnt, eine Mischung zweier optischer Isomeren dar, die nicht Spiegelbilder sind. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Äthylalkohol gelang es, die höher schmelzende Modifikation in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 80° zu erhalten; das niedriger schmelzende und leichter lösliche Isomere zeigte selbst nach häufigem Umkrystallisieren noch einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 55° und 59°; es krystallisiert in dünnen, glasglänzenden Blättchen. Die Liebermann-Burchardsche Probe ist bei beiden Isomeren negativ.

4.507 mg Sbst. (Schmp. 80°): 14.385 mg CO₂, 5.21 mg H₂O.

C₂₅H₄₄. Ber. C 87.13, H 12.88.

Gef. » 87.05, » 12.94.

98. A. Windaus und Cl. Uibrig: Über Koprosterin. (XXI. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins.)

[Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie in Innsbruck.]

(Eingegangen am 19. April 1915.)

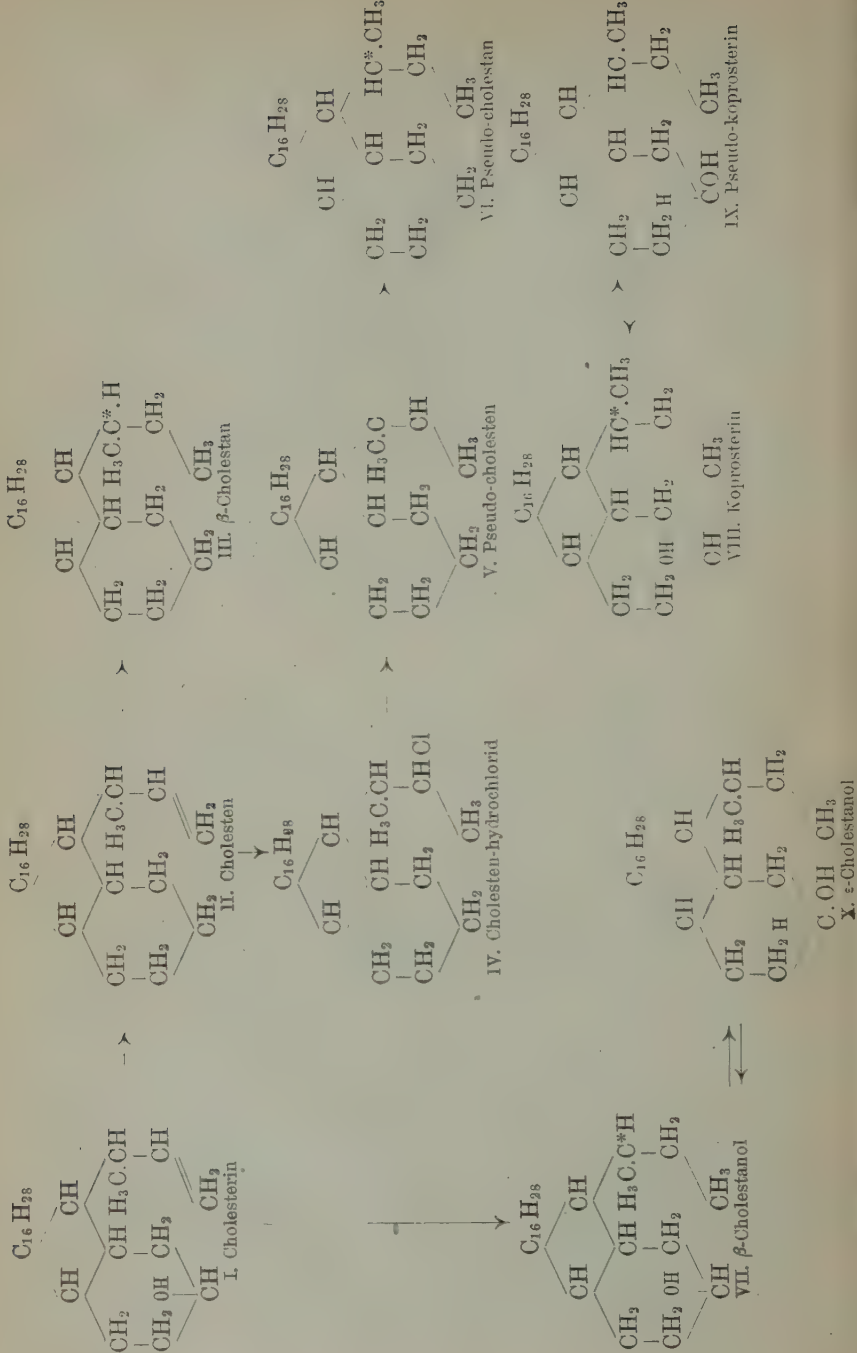
Die vorliegende Veröffentlichung ist eine Fortsetzung unserer früheren Arbeiten über die hydrierten Cholesterine¹⁾.

I. Überführung von Koprosterin in Koprostan.

Durch die bisherigen Untersuchungen ist festgestellt worden, daß Koprosterin sicher verschieden ist von dem normalen Reduktionsprodukt des Cholesterins, dem β -Cholestanol, und daß diese Verschiedenheit nicht durch die sterische Anordnung der Hydroxylgruppe am hydrierten Ring bedingt ist, da auch die Ketone des Koprosterins und des β -Cholestanols sich von einander unterscheiden²⁾. Es wäre noch möglich gewesen, daß Koprosterin und β -Cholestanol dasselbe Kohlenstoffskelett besäßen und nur die Hydroxylgruppe des Kopro-

¹⁾ B. 46, 2487 [1913]; 47, 2384 [1914].

²⁾ Dorée und Gardner, Soc. 93, 1630 [1908].



sterins an einem anderen Kohlenstoffatome haften würde, wie diejenige des β -Cholestanols. In diesem Falle hätten die beiden gesättigten Kohlenwasserstoffe, die aus dem β -Cholestanol und dem Koprosterin beim Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff entstehen, identisch sein müssen. Wir haben darum das Koprosterin in den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff, das Koprostan, verwandelt und festgestellt, daß Koprostan und β -Cholestan von einander verschieden sind. Dagegen ist das Koprostan überraschenderweise identisch mit einem anderen schon bekannten gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{48}$, dem Pseudo-cholestan von Mauthner¹⁾. Das Koprosterin ist also der Alkohol der Pseudocholestan-Reihe, und die Beziehungen des Cholestans zum Pseudo-cholestan gewinnen dadurch besonderes Interesse. Die Überführung des Cholesterins in Cholestan und Pseudo-cholestan ist Mauthner auf folgendem Wege geglückt: Durch Ersatz der Hydroxylgruppe im Cholesterin (I.) durch Wasserstoff entsteht Cholesten (II.), das mit Platin und Wasserstoff zu β -Cholestan (III.) reduziert wird. Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cholesten wird Cholesten-hydrochlorid (IV.) gebildet, das bei Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff nicht Cholesten, sondern hauptsächlich Pseudo-cholesten (V.) liefert. Zur Deutung der Isomerie zwischen Cholesten und Pseudo-cholesten nehmen wir an, daß bei der Anlagerung und Wiederabspaltung des Chlorwasserstoffs eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfindet. Die Reduktion des Pseudo-cholestens mit Platin und Wasserstoff liefert an Stelle des Cholestans hauptsächlich Pseudo-cholestan (VI.). Da bei diesem Prozeß ein asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, entspricht die Bildung dieses neuen Stereoisomeren, das kein Spiegelbild isomeres des Cholestans darstellt, durchaus der Theorie. Nach unserer Annahme unterscheiden sich also Cholestan und Pseudo-cholestan nur durch die Anordnung eines Wasserstoffs und einer Methylgruppe an dem mit * bezeichneten asymmetrischen Kohlenstoffatom, und derselbe Unterschied besteht auch zwischen β -Cholestanol (VII.) und Koprosterin (VIII.).

3 g Koprosterin²⁾ wurden mittels Phosphorpentachlorids in der üblichen Weise in das Koprosterylchlorid verwandelt. Da letzteres eine bräunliche, amorphe Massen darstellte, wurde es sofort in Amylalkohol (150 cm) gelöst und mit 6 g Natrium reduziert. Nach Ver-

¹⁾ Mauthner, M. 30, 639 [1909].

²⁾ Das für unsere Versuche verwendete Koprosterin verdanken wir der Güte der HHrn. Dr. H. Fischer (München) und Gardner und Dorée (London). Wir sagen den genannten Herren für das kostbare Material unseren verbindlichen Dank.

brauch des Natriums wurde mit Wasser versetzt, die wäßrige Lauge entfernt und die amylalkoholische Lösung eingedunstet. Der so erhaltene Rückstand schied zwar nach längerem Stehen einige Krystalle ab, blieb aber in der Hauptmenge ölig und ließ sich zunächst nicht rein gewinnen. Wir haben darum von dem kürzlich erwähnten Verfahren¹⁾ der Behandlung mit Äther, Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure Gebrauch gemacht und sind auch hier erfolgreich gewesen. Das Öl wurde in wenig Äther gelöst, mit Essigsäureanhydrid und etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzt und stehen gelassen. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers schieden sich prächtige Krystalle ab, die filtriert und aus wenig Äther und Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Man erhält so das Koprostan in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 69–70°, die in Chloroform und Äther leicht, in kaltem Äthylalkohol schwer löslich sind. Die Substanz addiert kein Brom und gibt auch nicht die Cholestolprobe.

Mikroanalyse nach Pregl: 4.600 mg Sbst. : 14.66 mg CO₂, 5.39 mg H₂O.

C₂₇H₄₈. Ber. C 87.01, H 12.99.

Gef. » 86.92, » 13.16.

Mikropolarisation: 0.00758 g Sbst. in Chloroform. Gesamtgewicht der Lösung 0.36545 g; $d_4^{11} = 1.50$. Drehung im 1/2-dm-Rohr für Natriumlicht bei 11° 0.39° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{11} = + 25.07^\circ.$$

Die Mikropolarisation hat auf unsere Bitte Hr. Dr. Max Bergmann im Chemischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt, wofür wir ihm unseren besten Dank aussprechen.

Die am Koprostan gefundenen physikalischen Konstanten (Schmelzpunkt, optisches Drehungsvermögen²⁾, Krystallform) stimmen mit denjenigen des Pseudo-cholestans überein, auch die empirische Formel ist dieselbe. Wir haben darum Hrn. Prof. Mauthner gebeten, uns eine Probe seines Pseudo-cholestans überlassen zu wollen. Das uns gesandte Material, für das wir Hrn. Prof. Mauthner vielmals danken, gab keine Schmelzpunktsdepression mit Koprostan, so daß wir die Identität für sichergestellt halten.

II. Übergang von Koprosterin in Pseudo-koprosterin.

Schon Dorée und Gardner³⁾ haben Koprosterin mit Natriumamylat in Amylalkohol erhitzt und festgestellt, daß hierbei Pseudo-

¹⁾ Siehe Windaus und Resau, XX. Mitteilung: Zur Kenntnis des Cholesterins.

²⁾ Mauthner fand $[\alpha]_D^{+22} = + 25.56$ in Chloroformlösung.

³⁾ Soc. 93, 1630 [1908].

koprosterin gebildet wird. Koprosterin und Pseudo-koprosterin (IX.) unterscheiden sich nur durch die sterische Lage der Hydroxylgruppe, da beide bei der Oxydation dasselbe Keton liefern. Bei der Wiederaufnahme dieser Versuche haben wir festgestellt, daß bei der Behandlung von Koprosterin oder Pseudo-koprosterin mit Natriumamylat und siedendem Amylalkohol zwischen beiden Stoffen ein Gleichgewicht eintritt, das allerdings mit über 90% zugunsten des Pseudo-koprosterins liegt, aber doch die Rückbildung des Koprosterins aus reinem Pseudo-koprosterin ermöglicht. Die Verhältnisse liegen also ganz ähnlich, wie wir sie früher für das β - und ε -Cholestanol (X.) festgestellt haben¹⁾. Weiter haben wir gefunden, daß auch hier die beiden Isomeren sich in auffallender Weise in ihrem Verhalten gegenüber Saponinen unterscheiden, indem das Koprosterin mit Digitonin eine Komplexverbindung liefert, das Pseudo-koprosterin dagegen nicht in Reaktion tritt. Auf Grund dieses Unterschiedes lassen sich Koprosterin und Pseudo-koprosterin quantitativ voneinander trennen.

Endlich haben wir noch eine zufällige Beobachtung gemacht, die für die Aufklärung des Gebietes von Bedeutung geworden ist. Wir haben nämlich gefunden, daß β -Cholestanol und Pseudo-koprosterin (also zwei isomere Hydrocholesterine, die nicht Spiegelbilder von einander sind) zu einer sehr schön krystallisierenden Doppelverbindung zusammentreten, die höher schmilzt als jede der beiden Komponenten. Die Vereinigung erfolgt im Verhältnis von einem Molekül zu einem Molekül, und die Doppelverbindung gehört augenscheinlich in die Klasse der sogenannten partiellen Racemate (Halbracemate) und ist als chemisches Individuum aufzufassen. Eine Trennung der im Komplex vorhandenen Stereoisomeren durch physikalische Mittel ist nicht möglich, dagegen gelingt sie, und zwar quantitativ, mittels Digitonins, da nur β -Cholestanol mit Digitonin in Reaktion tritt. Diese Doppelverbindung besitzt besonderes Interesse, weil sie noch auf einem ganz anderen Wege gewonnen werden kann, nämlich bei der Reduktion des Cholesterins mit Nickel und Wasserstoff bei 200°²⁾. So ist über dieses Produkt die Überführung des Cholesterins in Koprosterin möglich geworden.

Umlagerung des Pseudo-koprosterins: 5 g Natrium wurden in 100 cm Amylalkohol in der Hitze gelöst und mit 5 g reinem Pseudo-koprosterin versetzt, dann wurde die Mischung 8 Stunden lang

¹⁾ B. 47, 2387 [1914].

²⁾ Siehe hierzu J. Adamla, Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. Inauguraldissert., Freiburg i. B. 1911.

erhitzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das gebildete Reaktionsprodukt wurde in 25 Tln. Alkohol gelöst und mit alkoholischer Digitoninlösung gefällt. Der Niederschlag wog nur 0.9 g und gab bei der Extraktion mit siedendem Xylol 0.21 g Koprosterin vom Schmp. 104—105°. Das nicht gefällte Material bestand aus unverändertem Pseudo-koprosterin. Ähnliche Umlagerungsversuche haben wir häufig vorgenommen und stets nur sehr kleine Mengen Koprosterin erhalten. Ohne die Hilfe der Digitonin-Methode wäre es nicht möglich, diese geringen Mengen aus dem Gemisch rein darzustellen. Auch bei der Reduktion des Koprostanons mit Natrium und Äthylalkohol entsteht ein Gemisch von Koprosterin und Pseudo-koprosterin, in welchem letzteres stark überwiegt.

Doppelverbindung zwischen β -Cholestanol und Pseudo-koprosterin: 1 g β -Cholestanol vom Schmp. 142° und 1 g Pseudo-koprosterin vom Schmp. 117° wurden, jedes einzeln, in der notwendigen Menge heißen Petroläthers gelöst und die Lösungen zusammengegossen. Es schied sich dann rasch die Komplexverbindung aus, die abfiltriert, mit kaltem Petroläther gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Man gewinnt so lange Krystallnadeln vom Schmp. 152°. Bemerkenswert ist es, daß das Halbracemat stets krystallwasserfrei erhalten wird, während β -Cholestanol mit einem Molekül Wasser krystallisiert. Es scheint, daß ein Molekül Pseudo-koprosterin an Stelle des einen Moleküls Krystallwasser getreten ist. Wird die Komplexverbindung mit Digitonin versetzt, so werden 50% des Materials ausgefällt, die anderen 50% bleiben in Lösung. Aus dem gefällten Material läßt sich mit heißem Xylol β -Cholestanol, aus der Lösung Pseudo-koprosterin zurückgewinnen. Über diese Komplexverbindung wird später noch ausführlich berichtet werden, wenn die Reduktion des Cholesterins mit Nickel und Wasserstoff beschrieben wird.

III. Über das Vorkommen des β -Cholestanols in menschlichen Fäces.

Der Schmelzpunkt des Koprosterins ist in der Literatur sehr verschieden angegeben. Die Entdecker des Stoffes, Bondzynski und Humnicki¹⁾, finden 95°, Neuberg²⁾ sowie Dorée und Gardner³⁾ einige Grade mehr, 99—100°; Hans Fischer⁴⁾ dagegen teilt mit, daß sich der Schmelzpunkt des Koprosterins durch häufiges Umkrystallisieren bis auf 112—116° erhöhen lasse. Das von uns aus Pseudo-koprosterin bereitete Koprosterin schmilzt bei 104°. Durch

¹⁾ H. 22, 396 [1896]. ²⁾ B. 39, 1157 [1906]. ³⁾ Soc. 93, 1627 [1908].

⁴⁾ H. 73, 232 [1911].

das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Dr. Hans Fischer ist es uns möglich gewesen, das von ihm gewonnene Koprosterin zu untersuchen. Durch sehr zahlreiche Krystallisationen aus wenig Petroläther gelingt es, eine kleine Menge eines verhältnismäßig schwer löslichen und hoch schmelzenden Produktes zu isolieren, dessen Schmelzpunkt allerdings unscharf bleibt. Es sieht aus wie unreines β -Cholestanol. Wir haben darum den schwer löslichen Anteil des Materials, in welchem wir ein Gemisch von β -Cholestanol und Koprosterin vermuteten, mit Natriumamylat und Amylalkohol in der Siedehitze behandelt. Hierbei geht Koprosterin fast vollständig in das durch Digitonin nicht fällbare Pseudo-koprosterin über, während das β -Cholestanol größtenteils unverändert bleibt und nur ein wenig nicht fällbares ε -Cholestanol liefert. Das mit Natrium behandelte Rohkoprosterin gab daher mit Digitonin nur noch eine geringe Fällung, die nach der üblichen Vorschrift mit siedendem Xylol extrahiert wurde. Aus dem Extrakt ließ sich nunmehr leicht reines β -Cholestanol gewinnen, das durch eine Reihe von Estern charakterisiert wurde. Das vom β -Cholestanol befreite Koprosterin (bezw. Pseudokoprosterin) gab bei erneuter Behandlung mit Natriumamylat kein β -Cholestanol mehr. Aus diesen Versuchen folgt also, daß im menschlichen Darm das Cholesterin nicht nur zu Koprosterin, sondern auch zum kleinen Teil zu β -Cholestanol reduziert werden kann. Übrigens ist β -Cholestanol bereits einmal von R. Böhm¹⁾ in einer abgeschlossenen Darmschlinge aufgefunden worden.

99. C. Harries: Weitere Bemerkungen zu der Arbeit von G. Steimmig, »Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren«.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. April 1915.)

G. Steimmig²⁾ vertritt die Ansicht, daß nach den bisherigen Verfahren überhaupt kein künstlicher Kautschuk aus Isopren darstellbar sei, der dem natürlichen völlig gleiche, derselbe sei vielmehr stets ein Gemenge von 8:2 der Polymeren des (1.5)-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) und (1.6)-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5)³⁾. — Auf meine Entgegnung⁴⁾, daß die Fassung dieser Behauptung wohl zu

¹⁾ Bio. Z. **33**, 477 [1911].

²⁾ B. **47**, 350 [1914].

³⁾ Alte Nomenklatur.

⁴⁾ B. **47**, 573 [1914].

allgemein sei, und daß die Bildung des beigemengten Isomeren wahrscheinlich von dem Einfluß einer katalytisch wirkenden Verunreinigung in den Isoprenen verschiedener Herkunft abhängt, hielt Steimmig¹⁾ seine Behauptung in einer zweiten Mitteilung voll und ganz aufrecht, und spricht die Überzeugung aus, daß bei Innehaltung der von ihm gegebenen Methode zur Trennung der gebildeten Spaltungsprodukte sich in jedem Falle seine Angabe bestätigen lassen wird, wonach alle nach dem bisherigen Verfahren aus dem Isopren gewonnenen kautschukähnlichen Produkte im Gegensatz zum Naturkautschuk Gemische von Polymeren des (1.5)-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) und (1.6)-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) sind. Sein Verfahren besteht darin, daß man das Ozonid eines Kautschuks durch Kochen mit Wasser spaltet und aus dem Destillat nach Zusatz von essigsäurem Phenylhydrazin und etwas Mineralsäure das Phenyl-methyl-dihydro-pyridazin (gebildet aus Lävulinaldehyd) und das Anilopyrrol (gebildet aus Acetonyl-aceton) mit Wasserdampf trennt. Aus dem eingedampften Rückstand scheidet sich die Bernsteinsäure krystallinisch ab.

Ich habe in einer zweiten Mitteilung²⁾ »zur Kenntnis der physikalischen Konstanten des Isoprens« bereits nachgewiesen, daß das von Steimmig gebrauchte Isopren, welches mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt wurde, beim Destillieren mit Birectificator unter Verwendung von 700 ccm ca. 30 ccm eines Rückstandes hinterließ, während bei der gleichen Menge eines synthetischen Präparates der Elberfelder Farbenfabriken, welches mindestens ebensolange aufbewahrt worden war, ein viel geringerer Rückstand bemerkt wurde. Die Isoprene beider Herkunft zeigten noch nach dieser sorgfältigen Reinigung deutlich verschiedene optische Konstanten.

Diese beiden so gereinigten Isoprene, Sdp. 33.75—34°, habe ich nun durch 6 Wochen langes Erhitzen auf ca. 70° im Einschlußrohr polymerisiert, wobei insofern ein unterschiedliches Verhalten beobachtet werden konnte, als der Kautschuk aus Isopren der Badischen Anilin- und Sodafabrik fast vollkommen von heißem Benzol aufgenommen wurde, während derjenige aus Isopren der Elberfelder Farbenfabriken bei dieser Behandlung etwa zu einem Drittel ungelöst blieb, und letzteres auch auf keine Weise in Lösung gebracht werden konnte. Dieser Anteil wurde daher getrennt und gesondert ozonisiert³⁾. Der

¹⁾ B. 47, 852 [1914].

²⁾ B. 47, 1999 [1914].

³⁾ Anm.: Die Resultate der Spaltung stimmten mit denen, welche bei der löslichen Modifikation gefunden wurden, durchaus überein. Der künstliche Kautschuk verhält sich also auch hier ganz wie der natürliche, der auch leicht, wie ich des öfteren früher erwähnt habe, in ein ganz unlösliches Produkt, sogenannter Kautschuk »b«, übergeht. Ozon: 9—10 prozentig, gewaschen.

in Lösung gegangene Kautschuk wurde mit Alkohol wieder ausgefällt, im Vakuum getrocknet und in Chloroform suspendiert ozonisiert. Die Ozonide wurden dann noch einmal aus Essigester-Petroläther umgefällt und getrocknet. Bei der Zerlegung der Ozonide wurde das Hauptgewicht auf die Isolierung des Anilopyrrols zur Bestimmung des Acetonylacetons und der Bernsteinsäure gelegt¹⁾. Hier zeigte sich nun, daß, wenn ganz genau nach dem von Steimmig angegebenen Verfahren, auch in Bezug auf die angewandte Materialmenge, gearbeitet wurde, nicht eine Spur von Anilopyrrol mit Wasserdampf übergetrieben werden konnte. Man beobachtete zwar im Kühlerrohr das Auftreten eines bräunlichen Anflugs, doch erhielt man diesen auch bei einem Vergleichspräparat von natürlichem Kautschuk in ähnlicher Weise, so daß hieraus kein Schluß auf das Vorhandensein von Anilopyrrol gezogen werden konnte. Auch Bernsteinsäure ließ sich in krystallinischem Zustand nicht abscheiden. Durch die von mir vorgenommene Reinigung des Isoprens ist also ganz augenscheinlich eine wesentliche Änderung der Zusammensetzung der synthetischen Kautschuke gegenüber denen, welche Steimmig untersucht hat, eingetreten.

Mit diesen Ergebnissen hätte ich mich eigentlich zufrieden geben können, da es mir aber nicht auf eine nur formelle Berichtigung der Steimmigschen Angaben, sondern auf eine wirkliche Feststellung der Tatsachen ankam, nahm ich die Untersuchung unter veränderten Arbeitsbedingungen wieder auf.

Ich habe in meinen letzten Publikationen²⁾ gezeigt, daß man bei der Trennung der Spaltungsprodukte der Ozonide viel genauere Resultate erhält, wenn man die Aldehyde und Ketone von den Säuren durch Calciumcarbonat trennt und dann die Säuren aus ihren Calciumsalzen in Freiheit setzt und verestert.

Daher wurden die auf vorhin geschilderte Weise bereiteten Ozonide der Kautschukarten aus den gereinigten Isoprenen nochmals nach dieser Methode verarbeitet. Z. B. 52 g einmal umgefälltes Ozonid aus Isopren (Badische Anilin- und Sodafabrik) werden in ca. 350 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde im Ölbad auf 125° erhitzt, die hellgelbe Lösung wird vom

¹⁾ Die anderen Spaltungsprodukte sind ebenfalls sämtlich quantitativ festgelegt worden, da sie indessen keine bemerkenswerten Abweichungen von früher erhaltenen Resultaten aufwiesen, sollen sie hier nicht noch einmal in extenso angeführt werden. Bemerkenswert ist nur, daß sämtliche hier untersuchten künstlichen Kautschuke sehr schnell Ozon aufnahmen und bei der Säurebestimmung 6.6 % Ameisensäure lieferten, sich also wie der natürliche Kautschuk verhielten.

²⁾ A. 406, 182 [1914].

Harz (3.5 g) filtriert und mit Calciumcarbonat unter Turbinieren neutralisiert. Die Reaktionsflüssigkeit wird dann im Vakuum bei 50—60° Heizbadtemperatur völlig eingedampft und der trockne pulverisierte Rückstand solange im Soxhlet mit Äther behandelt, bis nichts mehr in Lösung geht. Das wäßrige Destillat wird mit der genügenden Menge essigsäuren Phenylhydrazins und etwas Mineralsäure versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Hierbei ging eine sehr kleine Menge eines schon im Kühler zu Nadeln erstarrenden Körpers über, der sich als Anilopyrrol erwies. Der ätherische Extrakt, welcher den anderen Teil, das Gemisch der Ketone und Aldehyde enthält, wog 4.6 g, bestand aber fast nur aus Lävulinaldehyd, da hier bei der gleichen Behandlung mit essigsäurem Phenylhydrazin Mineralsäure und Wasserdampf kein Anilopyrrol mehr gewonnen werden konnte. Die gesamte beobachtete Menge an Anilopyrrol betrug bei diesem Versuch direkt gewogen 0.19 g, woraus sich 0.13 g Acetonylaceton berechnen. Steimmig gibt dagegen bei 50 g Ozonid 2 g Acetonylaceton als gefunden an, das ist ungefähr die 16-fache Menge¹⁾.

Die Calciumsalze 34.3 g (15.9 Proz. Calcium) wurden mit der berechneten Menge 30-proz. Schwefelsäure umgesetzt, der abgeschiedene Gips mit Wasser ausgekocht, die gesamte wäßrige Lösung zur Sirupkonsistenz im Vakuum eingedampft, darauf mit 6 Tln. 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure aufgenommen und durch 3-tägiges Stehenlassen verestert. Nach dieser Zeit wird der Methylalkohol im Vakuum möglichst eingedampft, der Rückstand mit Bariumcarbonat und etwas Wasser neutralisiert, filtriert und wieder im Vakuum eingedampft. Der Rückstand mit Äther oder Essigester ausgezogen und im Vakuum fraktioniert. Hierbei wird die Fraktion von 80—110° unter 10—12 mm Druck, welche den Lävulinsäure-methylester und Bernsteinsäure-dimethylester enthält, in wenig Alkohol aufgenommen und mit essigsäurem Phenylhydrazin versetzt. Das Phenylhydrazon des Lävulinsäure-methylesters fällt beinahe quantitativ aus. Durch Einengen im Vakuum kann man noch die letzten Reste desselben krystallinisch erhalten und entfernen. Der Rückstand wird zur Abtrennung des überschüssigen Phenylhydrazins mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der sich hierbei abscheidende Bernsteinsäure-dimethylester mit Äther aufgenommen. Derselbe siedet dann bei 80—95° unter 12 mm. Die Fraktion betrug etwa 2 g. Da bei dieser geringen Menge nicht genau fraktioniert werden kann, so ist diese

¹⁾ Anm.: Hierbei will ich nicht einmal berücksichtigen, daß sich seine Angabe auf ein weniger genaues Verfahren bezieht.

Zahl für Bernsteinsäureester sehr reichlich bemessen. Steimmig erhielt durch direkte Krystallisation etwa 3—3.3 g Bernsteinsäure. Diese Säure bildet sich aber auch aus dem Naturkautschuk-ozonid, wenn auch nicht regelmäßig, kann infolgedessen nicht ganz zugunsten des 1.6-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) angerechnet werden.

Bei gleicher Bearbeitung des Kautschuks aus Isopren (Elberfeld) wurden von 68.3 g Ozonid, 9.4 g Harz, 0.25 g Anilopyrrol bezw. 0.16 g Acetylaceton und ca. 1.1 g Bernsteinsäureester, Sdp. 80—95°, 12 mm erhalten, also noch ein ganz Teil weniger als im ersteren Fall, nämlich auf 50 g Ozonid umgerechnet 0.11 g Acetylaceton und 0.8 g Bernsteinsäureester, das sind kaum nachweisbare Mengen.

Zum Vergleich wurde außerdem ein Präparat von künstlichem Kautschuk, welches mir von den Elberfelder Farbenfabriken fertig zur Verfügung gestellt wurde, das zwar ebenfalls aus demselben synthetischen aber nur technisch gereinigten Isopren gewonnen war, das also noch kleine Verunreinigungen enthält, nach derselben Methode untersucht. 65.5 g Ozonid, ebenso wie vorher bereitet, lieferten hier 4.7 g Harz und wie ich es erwartete, etwas mehr, aber immerhin lange nicht soviel Anilopyrrol, wie Steimmig angibt, nämlich 0.6 g bezw. 0.4 g Acetylaceton¹⁾. Auf 50 g Ozonid würde dies nur 0.3 g Acetylaceton oder den siebenten Teil der von Steimmig gefundenen Menge bedeuten. Die Ausbeute an Bernsteinsäure-dimethylester, Sdp. 80—95° unter 12 mm, betrug 1.5 g.

Man sieht daraus, daß ich recht hatte, als ich voraussagte, daß das Auftreten des (1.6)-Dimethyl-cyclooctadiens-(1.5) von gewissen katalytisch wirkenden Beimengungen im Isopren abhängig sei, und ich zögere auch jetzt nicht, ebensowenig wie früher, aus meinen Versuchsergebnissen den Schluß zu ziehen, daß unter Umständen — nämlich wenn man auf die Reinigung des Isoprens noch größere Sorgfalt legte — der isomere Kautschuk gar nicht gebildet wird.

Am Schluß seiner ersten Abhandlung hat Steimmig folgenden Ausspruch getan: »Es wird jetzt leicht verständlich, warum alle bisher aus dem Isopren gewonnenen synthetischen kautschukähnlichen Produkte in ihren Eigenschaften mit dem Naturkautschuk nicht völlig übereinstimmen«. Schon in meiner ersten Abhandlung²⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß die Natur der künstlichen Kautschuke ganz von der Art des angewandten Isoprens abhängt; hiervon hat Steimmig keine Notiz genommen. Hätte Steimmig die künstlichen Kautschuk-

¹⁾ Anm.: Aus diesem Kautschuk konnte das Anilopyrrol auch schon nach dem Steimmigschen Verfahren nachgewiesen werden.

²⁾ A. 383, 191 ff. [1911].

sorten, welche mir vorgelegen haben und gutem Parakautschuk in ihren Eigenschaften auch in Bezug auf die daraus gewonnenen Vulkanisationsprodukte vollständig gleich kamen, gesehen, so würde er sich wohl kaum in oben erwähnter Weise geäußert haben. Allerdings wurden sie mit Hilfe eines Zusatzes gewonnen. Selbst wenn diese künstlichen Kautschuksorten auch gewisse Mengen des isomeren Kautschuks beigemengt enthalten haben sollten, würde ein solcher Umstand nach meiner Ansicht für ihre praktische Verwertung ohne jede Bedeutung sein.

Meinen Assistenten, Hrn. Dr. Evers und Hrn. Dr. Klebahn, die mich bei dieser Untersuchung bestens unterstützt haben, danke ich herzlich.

100. C. Harries: Über das Homo-vanillin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. Mai 1915.)

Vor kurzem habe ich in Gemeinschaft mit Reinhold Haarmann¹⁾ das Homovanillin als ein dickes Öl beschrieben, welches nach den Analysenresultaten noch nicht ganz rein erschien. Wir nahmen an, daß diese Verunreinigung durch etwas Peroxyd verursacht war. Bei weiterer Untersuchung hat sich gezeigt, daß letztere Vermutung nicht zutreffend ist, wahrscheinlich enthält es noch etwas Vanillin.

Es hat sehr viel Schwierigkeiten gemacht, den Körper im krystallisierten Zustand und analysenrein zu gewinnen, da sich die schwerlösliche Bisulfitverbindung hierzu nicht eignet. Um dies Ziel zu erreichen, wurde das früher beschriebene Öl einer mehrfachen sorgfältigen Fraktionierung im Vakuum mit kleiner Kolonne unterworfen, wobei die bei 105—106° unter 0.25 mm Druck übergehenden Anteile allmählich beim Stehen in Winterkälte zu einer harten, weißen, strahligen Krystallmasse erstarrten. Nunmehr ließen sich sämtliche Fraktionen, auch die bedeutend niedriger siedenden Vorläufe, leicht durch Impfen in krystallinischen Zustand überführen, und auch die durch Reduktion des Eugenol-ozonids neu bereiteten Präparate, welche nur zweimal im Hochvakuum destilliert waren, erstarrten jetzt beim Impfen vollkommen.

Die Krystallmasse wird zur weiteren Reinigung zunächst in Schwefelkohlenstoff unter gelindem Erwärmen gelöst, beim Erkalten

¹⁾ B. 48, 39 [1915].

scheidet sich an der Oberfläche ein dickes, rötliches, gefärbtes Öl ab, von dem man mechanisch trennt. Beim Einstellen der Mutterlauge hiervon in Kältemischung krystallisiert das Homovanillin in schönen Nadeln aus, welche sodann aus Tetrachlorkohlenstoff mehrfach umkrystallisiert werden. Hierbei schießen glänzend weiße, dicke Prismen oder Blätter an, deren Schmelzpunkt konstant bei 50—50.5° liegt. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz bestätigte ihre Reinheit.

0.1530 g Subst.: 0.3657 g CO₂, 0.0818 g H₂O. — 0.1275 g Subst.: 0.3050 g CO₂, 0.0677 g H₂O.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 65.10, H 6.02.

Gef. » 65.19, 65.24, » 5.98, 5.94.

Auch das reine Homovanillin ist ein sehr empfindlicher Körper, der beim Destillieren im Vakuum ungenau (ähnlich wie Vanillin, aber etwas höher) unter 0.4 mm Druck etwa bei 116—118° siedet und dann sofort krystallinisch erstarrt; es sublimiert aber nicht so leicht wie Vanillin. Bei jedem Destillieren hinterbleibt ein dicköliger Rückstand. Das erwähnte dicke, rötliche Öl, welches sich beim Umkrystallisieren aus der Lösung oben abscheidet, liefert beim Fraktionieren im Hochvakuum wieder krystallisiertes Homovanillin neben einem sirupösen Rückstand. Während das dicke rötliche Öl schon stark in der Kälte reduziert, verändert das krystallisierte gereinigte Homovanillin in der Wärme Fehlingsche Lösung nur mäßig. Es wird von den meisten Lösungsmitteln leicht, mit Ausnahme von Petroläther und Wasser, aufgenommen, letztere lösen erst in der Wärme. Spuren von Säuren oder Alkalien bewirken schnell Verharzung, und es ist deshalb jetzt zu verstehen, warum alle früheren Versuche, diesen Körper darzustellen, fehlgeschlagen sind.

Der Geruch der reinen Substanz ist angenehmer, blumenartiger, aber schwächer als der des Vanillins, vielleicht vanille-ähnlicher.

Da in der früheren Mitteilung die Derivate wie *p*-Nitrophenylhydrazon, Oxim und Semicarbazon aus dem noch nicht reinen öligen Aldehyd bereitet beschrieben wurden, habe ich diese Verbindungen mit Hilfe des ganz reinen Produktes von neuem dargestellt und ihre Schmelzpunkte kontrolliert. Hierbei konnten die früheren Angaben bestätigt werden, nur das *p*-Nitrophenylhydrazon schmolz um 3° höher, bei 154.5°.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Reinhold Haarmann, der mich bei diesen Versuchen auf das Sorgsamste unterstützte, danke ich herzlich.

101. A. Michaelis: Über Arseno-benzoesäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 8. Mai 1915.)

Von den einfachen Derivaten des Arsenobenzols sind bis jetzt hauptsächlich Hydroxyl- und Aminoderivate untersucht, während Carboxylderivate noch nicht bekannt sind. Da mir diese sowohl chemisch wie pharmakologisch nicht uninteressant erschienen, habe ich die *p*- und *o*-Arseno-benzoesäuren, $\begin{matrix} \text{As.C}_6\text{H}_4.\text{COOH} \\ \text{As.C}_6\text{H}_4.\text{COOH} \end{matrix}$, dargestellt und untersucht.

Zur Gewinnung der *p*-Arseno-benzoesäure ging ich von der *p*-Benzarsinsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{AsO(OH)}_2 \end{matrix}$, aus, die zuerst von La Coste¹⁾ durch Oxydation der *p*-Tolylarsinsäure mit übermangansaurem Kalium erhalten wurde. Wie ich später zeigte²⁾, erhält man sie bequemer durch Erhitzen der *p*-Tolylarsinsäure mit verdünnter Salpetersäure im Einschmelzrohr.

Zur Darstellung der Säure erhitzt man je 3 g der *p*-Tolylarsinsäure mit 40 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 150°. Beim Erkalten der Rohre scheidet sich die gebildete Benzarsinsäure krystallinisch aus und kann durch einfaches Abfiltrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser nahezu rein erhalten werden. Das von einer kleinen Menge gebildeter Nitrosäure gelb gefärbte Filtrat wird eingedampft und der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen von Wasser ausgewaschen. Es hinterbleibt dann auf dem Filter ebenfalls fast reine Benzarsinsäure. Die ganze Menge kann man durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol ganz rein erhalten, doch ist dies für die weitere Verarbeitung auf Arsenobenzoesäure nicht nötig. Da weder die *p*-Tolylarsinsäure noch die *p*-Benzarsinsäure schmelzen, so kann man beide, wenn sie nicht in deutlichen Krystallen vorliegen (*p*-Tolylarsinsäure: Nadeln, *p*-Benzarsinsäure: Blättchen) nur schwer unterscheiden. Sicher gelingt dies immer durch die Anilinsalze³⁾, die man durch Zusatz von Anilin im Überschuß zu der heißen, wäßrigen Lösung der Säuren erhält. Die Salze krystallisieren dann beim Erkalten sehr schön in langen Nadeln aus. Das Anilinsalz der *p*-Tolylarsinsäure schmilzt scharf bei 119°, das der Benzarsinsäure schmilzt überhaupt nicht, sondern zersetzt sich unter Abscheidung von Anilin.

¹⁾ A. 208, 4 [1881].²⁾ A. 320, 303 [1901].³⁾ Über die Zusammensetzung derselben werde ich später berichten.

Die *p*-Benzarsinsäure wurde nun zur benzarsenigen Säure $\text{COOH.C}_6\text{H}_4.\text{As}(\text{OH})_2$ reduziert. Zu diesem Zweck wurden je 3 g der Benzarsinsäure in der eben erforderlichen Menge heißen Wassers (70 ccm) gelöst und die siedende Lösung mit 2 g amorphen Phosphors und allmählich mit 12–13 ccm konzentrierter Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 versetzt. Es scheidet sich dann das Benzarsen-jodür, $\text{COOH.C}_6\text{H}_4.\text{AsJ}_2$, in gelben Krystallen so reichlich aus, daß der Kolbeninhalt breiförmig erstarrt. Nachdem so lange erhitzt war, bis die über den Krystallen befindliche Flüssigkeit farblos erschien, wurde das Benzarsen-jodür mit der Pumpe scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus heißem Chloroform läßt es sich leicht rein erhalten und bildet dann gelbrote Nadeln vom Schmp. 153° .

Dieses Benzarsen-jodür löst man nun in wäßrigem, kohlensaurem Natrium und fällt die Lösung mit verdünnter Salzsäure, wobei sich die benzarsenige Säure krystallinisch ausscheidet und durch Auswaschen mit kaltem Wasser rein erhalten wird.

Die ebenfalls schon von La Coste beschriebene benzarsenige Säure wird in der eben erforderlichen Menge heißen Wassers gelöst und diese Lösung mit einem Überschuß von fester, phosphoriger Säure zum Sieden erhitzt. Die Arseno-benzoessäure scheidet sich dann als gelbweißer, voluminöser Niederschlag aus, der sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Da die Säure als solche ganz unlöslich ist und sich daher nicht umkrystallisieren läßt, so konnten die analytischen Zahlen nicht so scharf ausfallen, wie man sie sonst verlangt.

0.2100 g Sbst.: 0.3261 g CO_2 , 0.0469 g H_2O . — 0.2651 g Sbst.: 0.2070 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{As}_2\text{O}_4$. Ber. C 42.85, H 2.55, As 38.26.

Gef. » 42.35, » 2.49, » 37.70.

Die *p*-Arseno-benzoessäure, $\begin{matrix} \text{As.C}_6\text{H}_4.\text{COOH} \\ \text{As.C}_6\text{H}_4.\text{COOH} \end{matrix}$, bildet ein gelb-

weißes, amorphes Pulver, das sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt und weder in heißem Wasser, noch in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Methylal löslich ist. Man kann sie daher nur unter Salzbildung in verdünnten Alkalien lösen. Das Natrium-salz, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_4$, wird durch Lösen in der eben erforderlichen Menge reiner verdünnter Natronlauge unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses des Alkalis und Eindampfen des Filtrates erhalten. Es bildet ein gelbbraunes, amorphes Pulver, das sich leicht in Wasser mit neutraler Reaktion löst. Es ist schwer löslich in verdünnter Natronlauge, so daß in der wäßrigen Lösung des Salzes auf Zusatz von Natronlauge eine Fällung entsteht.

Die *o*-Arseno-benzoesäure wird ganz ähnlich wie die *para*-Verbindung erhalten. Die noch nicht bekannte *o*-Benzarsinsäure wird genau wie die *para*-Verbindung unter Anwendung von *o*-Tolylarsinsäure dargestellt. Sie ist jedoch viel leichter in Wasser und in verdünnter Salpetersäure löslich, so daß sich beim Erkalten der Einschmelzröhren nichts ausscheidet, sondern die Säure erst beim Verdampfen des Rohrinhaltes fest erhalten wird. Der Verdampfungsrückstand wird wie bei der *para*-Verbindung angegeben, mit kleinen Mengen von Wasser ausgewaschen und eventuell mit nicht zu viel heißem Wasser umkrystallisiert. Die *o*-Benzarsinsäure schmilzt beim Erhitzen ebenfalls nicht, unterscheidet sich aber charakteristisch von der *para*-Verbindung durch ihr Anilinsalz, das in Wasser sehr leicht löslich ist, während das der *para*-Verbindung wie oben angegeben, leicht auskrystallisiert.

Bei der Reduktion der *o*-Benzarsinsäure mit rotem Phosphor und konzentrierter Jodwasserstoffsäure scheidet sich das *o*-Benzarsen-jodür nicht aus, sondern bleibt (wenn man nicht zu wenig Wasser zum Lösen der Säure angewandt hat) in der wäßrigen Jodwasserstoffsäure gelöst. Beim Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade scheidet es sich in gelben Krystallkrusten ab. Es ist schwer löslich in Chloroform, leicht in Äther und in heißem Wasser.

Da die *o*-benzarsenige Säure in Wasser leicht löslich ist, so wendet man zur Darstellung der *o*-Arsenobenzoessäure zweckmäßig die wäßrige Lösung des *o*-Benzarsen-jodürs an, indem man diese mit Natronlauge bis zur eben schwach alkalischen Reaktion versetzt und mit einem Überschuß von fester phosphoriger Säure zum Sieden erhitzt. Die Säure scheidet sich dann als gelbes, schweres Pulver aus und wird durch Abfiltrieren und Auswaschen isoliert. Die im Exsiccator getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2176 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.1839 g Sbst.: 0.1440 g Mg₂As₂O₇.

C₁₄H₁₀As₂O₄. Ber. C 42.85, H 2.55, As 38.26.

Gef. » 42.56, » 2.51 » 37.80.

Die *o*-Arseno-benzoesäure ist tiefer gelb gefärbt als die *para*-Verbindung und schmilzt, wenn man sie im Reagensglas über der direkten Flamme erhitzt, unter deutlicher Tropfenbildung, aber auch unter teilweiser Zersetzung und Ausscheidung von Arsen. Sie ist in heißem Wasser und in Alkohol spurenweis löslich, in Benzol, Äther, Chloroform so gut wie unlöslich. In wäßrigen Alkalien, auch im Überschuß, und in kohlensauren Alkalien löst sie sich leicht unter Salzbildung.

Das Natriumsalz hinterbleibt beim Verdunsten der wäßrigen Lösung als zähe, schwer fest werdende Masse.

Hr. Geheimrat Kobert war so freundlich, die Arseno-benzoesäuren pharmakologisch zu untersuchen, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank ausdrücke. Es ergab sich dabei, daß beide Säuren, die als Natriumsalz angewandt wurden, stark giftig sind und zwar die *ortho*-Verbindung noch stärker als die *para*-Säure. Beide wirken hauptsächlich auf die Nieren, die sie analog dem Uran durchlässig für Eiweiß und Zucker machen. Ferner heben beide Säuren schon in kleinen Dosen die Freßlust von Fleisch- und Pflanzenfressern auf. Bei Hunden verursachen sie vielmaliges Erbrechen. Die Sektion weist namentlich schwere Schädigungen der Nieren auf. In der Schleimhaut des Magens kann es zu zahlreichen kleinen Blutaustritten kommen. Auch die Leber kann bei längerer Dauer degenerative Veränderungen zeigen, während die übrigen Organe kaum geschädigt werden. Von der *ortho*-Säure genügt eine Menge Säure, die pro kg Kaninchen 1 mg Arsen enthält, um die Ausscheidung von Eiweiß und Zucker im Harn zu bewirken. In dem zerstörten Harn ist Arsen nachweisbar.

Die weitere Untersuchung der genannten Säuren sowie ihrer Derivate, namentlich der Amino- und Hydroxylderivate, behalte ich mir vor.

102. A. Michaelis: Über die Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 8. Mai 1915.)

Die Methoden zur Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen sind neuerdings mehrfach erörtert, und es ist dabei die Ansicht ausgesprochen, daß alle Methoden zur Bestimmung dieses Elementes unzuverlässig seien. Dieser Ansicht möchte ich durchaus entgegenreten. Die von mir im Jahre 1897 mit meinem damaligen Assistenten Hrn. Dr. Röhmer ausgearbeitete Methode gibt gut stimmende Resultate, wie aus zahlreichen nach derselben ausgeführten Analysen ¹⁾ hervorgeht. Die HHrn. Lesser und Weiß ²⁾, welche sagen, daß sie auf Selenbestimmungen nach ihren bisherigen Erfahrungen keinen großen Wert legen, haben wohl unsere Methode nicht gekannt oder nicht angewandt. In einem der letzten Hefte dieser

¹⁾ Vergl. B. 30, 2827 [1898]; A. 314, 281 [1901]; 320, 34 [1902]; 404, 21 [1914].

²⁾ B. 46, 2649 [1913].

Berichte bestätigt Hugo Bauer ¹⁾ die Zuverlässigkeit unserer Methode, wenn man dieselbe, wie er richtig betont, entsprechend ausführt. Die Methode Michaelis-Röhmer ist so einfach, daß ich dieselbe nicht in einer besondern Abhandlung beschrieben, sondern nur in einer Anmerkung mitgeteilt habe ²⁾, in der Ansicht, daß für jeden Chemiker die Einzelheiten der Ausführung selbstverständlich seien. In der Tat hat Hugo Bauer, der die Methode etwas ausführlicher wiedergibt, fast genau so operiert wie ich und mein Schüler. Ich möchte noch hinzufügen, daß man statt eines Glasschliffes (den ich für sehr zweckmäßig halte) auch einen Stopfen verwenden kann, wenn man die Vorsicht beobachtet, das Kühlrohr mehrere Zentimeter weit durch den Stopfen hindurchzuschieben.

103. Ossian Aschan: Neues über Aldehyd-ammoniak und Chloral-ammoniak.

(Eingegangen am 1. Mai 1915.)

Seit der Entdeckung des Aldehydammoniaks von Liebig ³⁾ liegen über den Verlauf der Reaktion zwischen Ammoniak und Acetaldehyd nur wenige Untersuchungen vor. Die Auffassung über die Konstitution des Aldehydammoniaks gemäß der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, wozu besonders R. Schiff ⁴⁾ beigetragen hat, wird dauernd in den Lehrbüchern angegeben, und auch das ursprüngliche, auf Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die ätherische Lösung des Aldehyds beruhende Verfahren ist nicht verbessert worden, obwohl sich das erhaltene Produkt nicht längere Zeit aufbewahren läßt, sondern gewöhnlich in kurzer Zeit unter Gelb- bis Braunfärbung zersetzt wird. Der Schmelzpunkt des Aldehydammoniaks soll nach den Handbüchern zwischen 70–80° liegen, eine Angabe, die nur für das Rohprodukt zutrifft.

Wenn wir einige weniger bemerkenswerte Publikationen übergeben ⁵⁾, beschränken sich die neueren Arbeiten über Aldehydammoniak

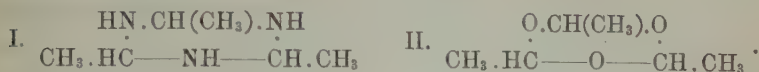
¹⁾ B. 48, 507 [1915]. ²⁾ B. 30, 2829 [1897].

³⁾ Der Körper wurde zuerst von Döbereiner beobachtet, aber erst von Liebig untersucht (A. 14, 133 [1835]; 22, 273 [1837]).

⁴⁾ B. 10, 165 [1877].

⁵⁾ Diese betreffen einige weniger gut charakterisierte Zersetzungsprodukte, wie Hydracetamid, Oxy-trialdin, Oxy-pentaldin usw. (Beilstein, 3. Aufl., I, S. 918).

auf eine Reihe von Publikationen von Delépine¹⁾. Nach ihm wäre der Körper als Hydrat, $(C_2H_5N)_3 + 3H_2O$, des trimolekularen Äthyliden-imins, von der Konstitution eines symmetrischen Trimethyl-hexahydro-triazins (I.), eines Tri-imino-Derivates des Paraldehyds (II) aufzufassen:



Wenn diese Auffassung richtig ist, so wären zwei geometrisch isomere Formen von Aldehydammoniak zu erwarten. Die vorliegende Arbeit wurde ursprünglich vorgenommen, um das supponierte Isomere darzustellen. Da dies nicht gelang, wohl aber einige neue Beobachtungen gemacht wurden, die die Kenntnis des Aldehydammoniaks erheblich und in interessanter Weise erweiterten, so wurde die Untersuchung noch auf andere Repräsentanten der aliphatischen Aldehydammoniake, zunächst auf das Chloral, übertragen.

1. Aldehyd-ammoniak.

Bezüglich der Darstellung dieses Körpers führte zunächst die Beobachtung, daß er sich aus heißem Wasser umkrystallisieren läßt, zu einer neuen Methode für seine Bereitung, die einfach auf Vermischen des Aldehyds mit konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung beruht. Sowohl die dabei direkt erhaltene, wie die aus Wasser umkrystallisierte Substanz schmolz erheblich höher (95--97°), als bisher beobachtet worden war (70--80°).

Ferner wurden Bestimmungen des Molgewichts mit diesem neuen, ganz reinen Material, dessen Analyse auf die einfachste Formel C_2H_7ON hinwies, ausgeführt. Wegen der beim Siedepunkt in allen Lösungsmitteln eintretenden Abgabe von Ammoniak wurde reiner Acetaldehyd, für den die bisher unbekannte »molare Erhöhung« zu 11.8 ermittelt wurde, als Lösungsmittel angewandt. Dabei wurde indes nur das auf die Formel C_2H_7ON berechnete halbe Molgewicht erhalten.

Bei der kryoskopischen Bestimmung des Molgewichts in Wasserlösung erhielten wir bei sofortiger Bestimmung eine Zahl, die auf ein Dihydrat der Formel $C_6H_{17}ON_3 + 2H_2O$ annähernd stimmt. Erfolgt aber eine Neubestimmung, nachdem die Lösung 20 Stunden oder länger gestanden hat, so resultiert eine Zahl, welche der bimolekularen Form $(C_2H_7NO)_2$ entspricht. Ähnliche Zahlen hat

¹⁾ C. r. **125**, 952 [1897]; **128**, 105 [1899]. Bl. [3] **19**, 15 [1898]; **21**, 58 [1899]. A. ch. [7] **16**, 106 [1899].

auch Delépine¹⁾ früher erhalten, jedoch in anderer Weise interpretiert.

In dem frisch aufgelösten Aldehydammoniak haben wir es daher sicher mit einem Gebilde zu tun, das aus drei Molen des einfachsten Körpers C_2H_7NO , unter Ausschluß von mehr oder weniger Hydratwasser, entstanden ist. Darin bin ich mit Hrn. Delépine einig. Dagegen bin ich nicht mit seiner weiteren Annahme einverstanden, daß in dem Aldehydammoniak der heterocyclische Triäthylidenimin-Ring vorhanden ist, daß es also ein Trihydrat des eingangs erwähnten Körpers I. darstellt. Aus mehreren Molegewichtsbestimmungen geht nämlich hervor, daß die trimolekulare Verbindung, welche in der frisch bereiteten wäßrigen Lösung enthalten ist, in die bimolekulare Modifikation des Aldehyd-ammoniaks allmählich zerfällt, nach der Gleichung:



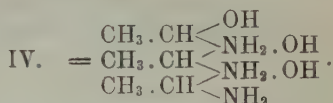
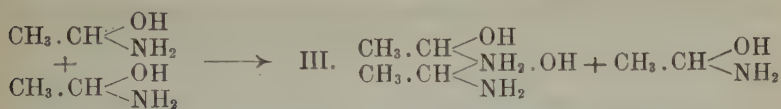
Im Hinblick auf die Beständigkeit des mit dem von Delépine angenommenen sechsgliedrigen Trimethylenimin-Ringes ähnlichen Heterocyclus in der Cyanursäure, ist es meiner Ansicht nach ziemlich unwahrscheinlich, daß dieser Ring schon beim Verweilen des Körpers in kalter, verdünnter, wäßriger Lösung, und zudem noch in der alkalisch reagierenden Lösung, die obige Aufspaltung zu der bimolekularen Modifikation, $(C_2H_7NO)_2$, erleiden könnte. Auch die momentan eintretende Spaltung der trimolekularen gewöhnlichen Modifikation, $(C_2H_7NO)_3$, des Aldehydammoniaks durch verdünnte Säuren, sowie in analoger Weise auch schon beim Kochen der Lösung in Essigester, Äther usw., sprechen entschieden gegen ein wenn auch völlig hydriertes, symmetrisches Triazinsystem in dem Körper. Daß die einzelnen Reste C_2H_7NO mittels der Stickstoffatome zusammenhängen, darauf weist schon sowohl die leichte Spaltbarkeit durch Säuren hin, sowie die Vorgänge bei einigen Synthesen, wie bei der Bildung von Alanin, von Dihydropyridin-Verbindungen nach Hantzsch usw.

Ich stelle mir daher vor, daß aus dem wohl immer zunächst auftretenden, aber nicht isolierbaren einfachen Aldehydammoniak²⁾ die beiden folgenden Körper III. und IV., das bimolekulare, nur in Lösung existierende Aldehydammoniak, sowie das gewöhnliche, trimolekulare Aldehydammoniak vom Schmp. 95–97° gebildet werden, und zwar durch Anlagerung des Hydroxyls des einen Mole-

¹⁾ Vergl. Bl. [3] 19, 15 [1898].

²⁾ Wenn dieses existenzfähig ist, dürfte es flüssig sein, wie das isomere Oxyäthylamin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

küls an das Stickstoffatom des andern, in gleicher Weise wie die Ammoniumhydroxyde aus den Aminen entstehen:



Das Vorkommen der Ammoniumgruppe, ein- und zweimal im Moleküle, mit ihrem für die Hydrolyse gerade nötigen Hydratwasser erklärt, warum die fraglichen bi- und trimolekularen Gebilde so überaus leicht in Einzelmoleküle zerfallen können.

2. Wasserfreies Aldehyd-ammoniak.

Als Delépine¹⁾ Aldehydammoniak einige Tage über Schwefelsäure im Exsiccator stehen ließ, erhielt er einen neuen Körper in Form glänzender, kubischer Krystalle vom Schmp. 85°. Er stellte seine Zusammensetzung zu $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ fest und legte ihm den Namen Äthylidenimin, sowie die schon angeführte Formel I eines 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazins bei. Meinen Beobachtungen nach stellt die bei der Bildung des Körpers auftretende Erscheinung keine Verwitterung unter Krystallwasserabgabe in gewöhnlichem Sinne dar. Die weißen Krystalle des Aldehydammoniaks werden nicht trübe und der um 3 Mole Wasser ärmere Körper setzt sich in Form stark glänzender Krystalle auf die ersteren, ganz getrennt von ihnen, an, so daß man sie abschälen kann. Offenbar findet hier eine unter gleichzeitigem Sublimieren geschehende chemische Reaktion statt.

Um sicher festzustellen, was meines Wissens bisher nicht gemacht wurde, ob der angewandte Körper, wenn er mit Wasser behandelt wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur in das gewöhnliche Aldehydammoniak, $\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$, zurückverwandelt wird, wurde seine Lösung in Chloroform mit genau der berechneten Menge Wasser versetzt. Dabei fiel Aldehydammoniak (Schmp. 95–96°) sofort aus.

Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Wasser fiel unter diesen Umständen in der Weise aus, daß sich sofort 3 Mole Wasser zunächst an den Körper $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ anlagerten. Nachher ergab die Schmelzpunktserniedrigung denselben Wert für die Molgröße,

¹⁾ Bl. [3] 19, 15 [1898].

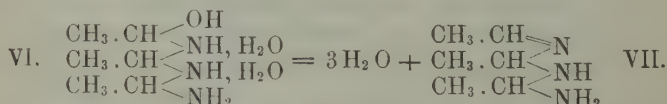
wie die oben erwähnte direkte Bestimmung beim gewöhnlichen Aldehydammoniak. Etwa 24 Stunden später war ferner der Wert wie im vorigen Falle um $\frac{1}{3}$ vermindert worden und man hatte wieder das dimolekulare Aldehydammoniak, $(C_2H_7NO)_2$, in der Lösung.

In reinem Benzol wurden auf kryoskopischem Wege Werte für das Molgewicht erhalten, die zwischen 153 und 164 variierten und mit den früheren von Delépine (146—167) nahe übereinstimmten.

Ebullioskopische Versuche in Äther ergaben eine Erniedrigung des ursprünglichen Siedepunkts, ein Zeichen, daß Zersetzung stattfindet. Bei der Anwendung des noch niedriger siedenden Acetaldehyds als Lösungsmittel wurden ebenfalls niedrige Zahlen erhalten, die kein sicheres Urteil über den molekularen Zustand des Körpers zuließen.

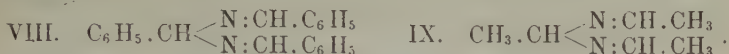
Ebenso auffallend wie die hieraus hervorgehende leichte Zersetzung des angeblichen Sechsrings war der negative Ausfall einiger Versuche, das Aldehydammoniak durch Erhitzen von Paraldehyd mit wäßrigem Ammoniak auf $120-130^\circ$ bzw. alkoholischem Ammoniak 150° im Rohr darzustellen. Sonst tauschen ja sechsgliedrige heterocyclische Kerne ihren Sauerstoff leicht gegen die NH-Gruppe aus. Tatsächlich sind auch die von Delépine für die Ringformel des wasserfreien Körpers hervorgebrachten Gründe meiner Ansicht nach wenig überzeugend. Die einzige einwandfreie Molgewichtsbestimmung ist die kryoskopische in Benzol. Aus sechs Bestimmungen von Delépine und vier damit gut übereinstimmenden von uns geht als Mittel die Zahl 158 hervor, die viel näher mit der für die vierfache Bruttoformel $(C_2H_5N)_4$ berechneten Zahl 172 übereinstimmt als mit dem von Delépine bevorzugten dreifachen Molekulargewicht $(C_2H_5N)_3$ von 129. Der einzige sonst vorgebrachte Grund für letztere Formel ist die Existenz des eigentümlich zusammengesetzten Pikrates, $C_6H_5N \cdot C_6H_2(NO_2)_3.OH + C_2H_6O$, die kaum entscheidend ist.

Unter allen Umständen halte ich eine offene Struktur VII. für wahrscheinlicher, die sich der oben für das Aldehydammoniak vorgeschlagenen VI. eng anschließt:



Die Formel zeigt mit der des Hydrobenzamids (VIII.) viel Ähnlichkeit. Wird nämlich, unter Beteiligung der NH_2 -Gruppe, 1 Mol

Ammoniak aus der Verbindung VII. abgespalten, so tritt ein Körper IX. hervor, der als aliphatisches Analogon des Hydrobenzamids aufzufassen wäre:



Ein Körper dieser Zusammensetzung scheint in dem zuerst von Schiff¹⁾ aus Aldehydammoniak dargestellten, anscheinend nicht besonders gut charakterisierten Hydracetamid, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$, vorhanden zu sein. Ob letzteres mit Hydrobenzamid analog gebaut ist, ist nicht festgestellt. Man dürfte jedoch annehmen können, daß der Körper (IX.) darstellbar ist, und damit würde eine der Schranken beseitigt sein, welche die Fettaldehyde von den Benzaldehyden bezüglich ihrer Ammoniakderivate bisher trennten.

3. Dioxy-triäthyliden-diimin, ein Nebenprodukt bei der Aldehydammoniak-Darstellung.

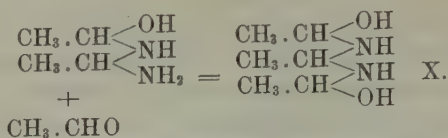
Wenn Aldehydammoniak nach der älteren Methode in Ätherlösung dargestellt wird, bleibt in dem von jenem abgegossenen Äther ein leicht löslicher Körper, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, in nicht unerheblicher Menge zurück, der daraus in breiten, stark seidenglänzenden, gegen 70–80° dissoziierenden Nadeln vom Schmp. 45–47° krystallisiert. Ich möchte ihn als Dioxy-triäthyliden-diimin bezeichnen. So schön die Krystalle, frisch bereitet, erscheinen, ebenso ephemere ist das Dasein des Körpers, der schon nach etwa 12 Stunden zum Teil zersetzt ist, und zwar u. a. unter Bildung von Aldehydammoniak. Mit Säuren tritt eine Zersetzung unter Entwicklung von Aldehyddämpfen momentan ein. Offenbar ist der neue Körper derjenige, der bei der üblichen Darstellungsweise das rohe Aldehydammoniak verunreinigt und seine schnelle Zersetzung herbeiführt.

Die Molegewichtsbestimmung ergab nur kryoskopisch in Benzol brauchbare Zahlen, die am besten mit der einfachsten Zusammensetzung des Körpers $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ übereinstimmten. Unter Anwendung von Wasser als Lösungsmittel erhielt man mit der Zeit immer kleinere Werte, die auf eine relativ schnell verlaufende Dissoziation hinweisen. Bei der ebullioskopischen Bestimmung in Äther ließ sich überhaupt keine Erhöhung des Siedepunkts nachweisen.

Im Hinblick auf die große Zersetzlichkeit des neuen Körpers, sogar in Äther- und Wasserlösung bei gewöhnlicher Temperatur, ist eine ringförmige Struktur des Kerns ausgeschlossen. Unter Beachtung der Bildung von Aldehydammoniak beim Zerfall im trocknen Zu-

¹⁾ A. Spl. VI, 1 [1868]; vergl. Strecker, ebendasselbst S. 225.

stande, käme ihm am wahrscheinlichsten die Formel des Monohydrats eines Kondensationsproduktes (X.), dessen Entstehung aus bimolekularem Aldehydammoniak und Aldehyd nach folgender Gleichung zustande kommen könnte:



Es würde in dem Falle in interessanter Weise eine Vorstufe zur Bildung des dem Hydrobenzamid (VIII.) entsprechenden wahren Hydracetamids (vergl. oben IX.) darstellen, in das es bei geeigneter Wasserabspaltung vielleicht verwandelbar wäre. Ob letzteres unter den beim längeren Stehen des Dioxy-triäthylen-diimins auftretenden basischen und in Gegenwart von Säuren beständigen Zersetzungsprodukten (s. den experimentellen Teil) vorhanden ist, ist noch nicht ermittelt worden.

4. Einwirkung von Ammoniak auf Chloral.

Die obigen neuen Beobachtungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyd ließen den Wunsch hervortreten, das sehr geeignete Chloral in der gleichen Richtung zu untersuchen, um eventuell neues Material für die Konstitutionsfrage der Aldehydammoniake zu schaffen.

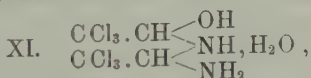
Chloralammoniak, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO}$, zuerst von Studeler¹⁾ erwähnt, wurde von Personne²⁾ durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf kleine Mengen abgekühlten Chlorals erhalten. Erst R. Schiff³⁾ lehrte den Körper in beliebigen Mengen durch Einwirkung von Ammoniakgas auf in Chloroform aufgelöstes Chloral darzustellen. Das Chloralammoniak, dem er die Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ beilegte, kristallisiert aus Chloroform in bei 62–64° schmelzenden Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem zersetzlich sind. Delépine⁴⁾ untersuchte dann später den Körper und erhielt kryoskopisch in Benzol die Zahlen 297, 310, 336, im Mittel 311, während 328.6 für die doppelte Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}_2\text{N}_2$ berechnet ist. In Äthylenbromid erhielt er etwas größere Zahlen (358–411), in Eisessig viel kleinere (165.5–161). Man dürfte nicht fehlgehen, wenn man dem Chloralammoniak von Schiff die obige doppelte Formel beilegt.

¹⁾ A. 106, 253 [1858]. ²⁾ C. r. 71, 1871; A. 157, 114 [1871].

³⁾ B. 10, 165 [1877]. ⁴⁾ Bl. [3] 19, 172 [1898].

Bei der Wiederholung der älteren Versuche gelang es nur nach dem Verfahren von Schiff ein reines Präparat von der Zusammensetzung $C_4H_8Cl_6O_2N_2$ zu erhalten, das jedoch den höheren Schmp. $72-74^\circ$ zeigte. Beim Übergießen mit Wasser löste es sich in der Kälte langsam, offenbar unter Zersetzung auf, da die Lösung nachher ziemlich stark nach Ammoniak riecht. Der Körper von Schiff entsteht ferner auch aus Chloralhydrat in festen Krusten, wenn man es in absolutem Äther auflöst und trocknes Ammoniak einleitet, sowie die Lösung verdunstet. Dagegen scheint ein anderer Körper zu entstehen, der für sich bei $64-67^\circ$, aber im Gemisch mit dem Schiff'schen Präparat allmählich bei $60-68^\circ$ schmilzt, wenn man 25-proz. wäßrige Ammoniaklösung zu stark gekühltem wasserfreien Chloral tröpfelt. Als Chloralhydrat und wäßrige Ammoniaklösung ähnlich zusammengebracht wurden, konnte ein bei $62-63^\circ$ schmelzender Körper erhalten werden, der bishér nicht näher untersucht worden ist.

Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol ergab für die Schiff'sche Verbindung, wie wir sie aus Chloralhydrat und trockenem Ammoniak in Ätherlösung bereiteten, zwischen 256 und 350 liegende Zahlen, im Mittel 299, also Werte, die mit dem für die Formel $C_4H_8Cl_6O_2N_2$ berechneten Molekulargewicht 328.6 sowie dem Mittel der Bestimmungen von Delépine (311) leidlich übereinstimmen. Demnach hätten wir es hier mit einem Hydrat des Oxy-amino-bis-trichloräthyliden-imins:

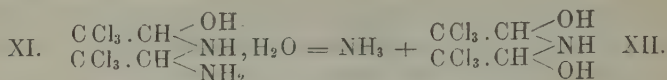


d. h. mit dem Hydrat derjenigen bimolekularen Form des Chloral-ammoniaks zu tun, die bei dem unsubstituierten Aldehydammoniak nur in wäßriger Lösung beständig ist (vergl. Formel III. oben). Im vorliegenden Falle erhöhen wohl die negativen CCl_3 -Gruppen die Existenzfähigkeit der einfacheren Form.

5. Dioxy-bis-trichloräthyliden-imin.

Wenn das in der angegebenen Weise dargestellte Schiff'sche Chloraldehydammoniak, das bimolekular ist, einige Tage im evakuierten Exsiccator über Calciumchlorid gehalten wird, geht es unter Ammoniakabgabe in eine neue Verbindung vom Schmp. $51-53^\circ$ über, die die Zusammensetzung $C_4H_8Cl_6O_2N$ zeigt. Ich lege ihr die obige Bezeichnung zu. Als Mittel von vier kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen wurde die Zahl 293 statt der berechneten 311.8 gefunden. In Wasser wurde ein dreimal kleinerer Wert erhalten. Der Endwert einer Reihe ebullioskopischer Bestimmungen war 285 und

näherte sich also dem erstgenannten Wert in Benzol. Da der Körper zudem durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf die Lösung des Körpers in Benzol in das Chloralhydrat von Schiff (XI.) zurückverwandelt wird, so gebe ich ihm die aus der folgenden Gleichung hervorgehende Formel (XII.):



Nach mehrwöchentlichem Aufbewahren wird das Trioxy-bis-trichloräthyliden-imin im geschlossenen Gefäß zähe, es hat dann offenbar eine tiefgreifende Umwandlung erlitten.

Die Bildung der beiden nahe verwandten, aus Chloral erhaltenen Körper (XI.) und (XII.) stützen ganz entschieden unsere eingangs diskutierte Konstitution für die Ammoniakderivate des Acetaldehyds. Die Existenz jener wohlcharakterisierten und in ihrem chemischen Verhalten den letztgenannten so ähnlichen Körper, die Chloralammoniake sprechen entschieden gegen die von Delépine vertretene Annahme über die Existenz eines Triazinringes in dem gewöhnlichen Aldehydammoniak bzw. seinem dehydratisierten Abkömmling $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$. Die Frage, warum das Chloral nicht mit Ammoniak zu den analogen, für das Zustandekommen des trimolekularen Komplexes nötigen Molekelbildungen, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO})_3$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N})_3$, zusammentritt, läßt sich bisher nicht in zufriedenstellender Weise beantworten.

Dem als Dioxy-bis-trichloräthyliden-imin bezeichneten Körper, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$, kommt ein spezielles Interesse aus dem Grunde zu, da er dem von F. Francis¹⁾ als sehr unbeständiges Zwischenprodukt bei der Hydrobenzamid-Darstellung isolierten »Benzaldehydammoniak«, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, analog zusammengesetzt ist. Ersteres bildet also einen Übergang zwischen dem aliphatischen und aromatischen Vertreter der Aldehydammoniake. Die beiden Körperklassen treten dadurch als viel näher verwandt hervor, als man bisher anzunehmen geneigt war. Interessant ist ferner, daß der aliphatische Vertreter beständiger ist als der aromatische, wohl wegen der stärker negativen Natur der Gruppe $\cdot\text{CCl}_3$.

Zur Verallgemeinerung der beobachteten Tatsachen und Prüfung der theoretischen Erwägungen sind weitere Untersuchungen über die Aldehydammoniake in unserem Laboratorium im Gange.

¹⁾ B. 42, 2216 [1909].

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Hrn. Y. Vaskio.)

1. Versuche mit Acetaldehyd.

Darstellung des Aldehyd-ammoniaks. Zu 100 Gew.-Tln. eines mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Acetaldehyds (des unter 25° übergehenden Anteils einer technischen Ware) werden 200 ccm konzentriertes wäßriges Ammoniak des Handels (1 ccm enthielt 0.201 g NH_3) unter Umrühren vorsichtig zugesetzt. Die Mischung bleibt nach Zusatz von etwas Äther und Umschütteln, um die Krystallbildung zu beschleunigen, etwa 2 Stunden bei gewöhnlicher Wärme und, nach Bildung von Krystallen, 20–24 Stunden im Eisschrank stehen. Die reichlich ausgeschiedenen, schön weißen Krystalle schmolzen bei 96–98°. Ausbeute etwa 56 % der theoretischen Menge. Nach 2 Wochen schmolz die im verschlossenen Gefäß aufbewahrte Substanz wieder bei 95–97°, nach zwei Monaten war sie noch kaum gelb gefärbt. Die über Kalk getrockneten nicht gelbgefärbten Krystalle gaben die Zahlen:

0.1940 g Sbst.: 0.2784 g CO_2 , 0.2002 g H_2O . -- 0.9710 g Sbst. enthielten nach Kjeldahl eine NH_3 -Menge, die 15.7 ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ neutralisierte.

$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$. Ber. C 39.34, H 11.48, N 22.95.

Gef. » 39.14, » 11.46, » 22.63.

Molgewichtsbestimmung. In Schwefelkohlenstoff ist Aldehydammoniak fast gar nicht, in kaltem Wasser leicht löslich, in Alkohol zerfließlich. Essigester, Aceton, Benzol und Xylol lösen es in der Wärme etwas auf, beim Kochen entwickelt sich reichlich Ammoniak. Trotz der Dissoziation lösen sich etwa 5 Tle. Aldehydammoniak in 35 Tln. kochenden Essigesters und werden beim Erkalten wieder in gelblichen Krystallen abgeschieden (Schmp. 94–96°). Am besten krystallisiert man es durch Lösen von 5 Tln. in 3 Tln. heißen Wassers und Abkühlen um. Die erhaltene Substanz vom Schmp. 95–99° ist völlig weiß und jahrelang haltbar.

1. Bei der ebullioskopischen Bestimmung des Molgewichts wurde gefunden, daß Alkohol, Essigester und Aceton den Siedepunkt wegen Ammoniakabspaltung sogar erniedrigten. Da diese Erscheinung in reinem Aldehyd eigentlich ausgeschlossen sein müßte, so wurde letzterer als Lösungsmittel angewandt und zunächst die Konstante k dafür unter Anwendung von *l*-Borneol (Reihe I) sowie Benzophenon (Reihe II) zu 11.8 bestimmt:

	Reihe I (angew. 19 g Aldehyd)			
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.179 g	0.347 g	0.578 g	0.754 g
δ	0.07°	0.135°	0.240°	0.315°
k	11.44	11.38	12.15	12.22

	Reihe II (angew. 19.52 g Aldehyd)		
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$	0.498 g	0.985 g	1.314 g
δ	0.17°	0.31°	0.44°
k	11.99	11.66	11.76

Molgewichtsbestimmung (angewandt 18.5 g Aldehyd)

Substanz	δ	M
0.170 g	0.30°	36.5
0.334 »	0.64°	33.7
0.460 »	0.92°	32.2
0.633 »	1.32°	30.9

Als Resultat war also die Hälfte des für die Formel C_2H_7NO berechneten Molgewichts erhalten, d. h. eine Dissoziation war auch hier eingetreten.

2. Zur kryoskopischen Molgewichtsbestimmung eignete sich, wegen der Schwerlöslichkeit des Aldehydammoniaks in anderen sonst geeigneten Lösungsmitteln bezw. der Zersetzung durch Eisessig, nur Wasser. Angewandt in beiden Reihen 15 g Wasser:

Erste Reihe.					Zweite Reihe.				
Nr.	Substanz	Proz.-Gehalt	δ	M	Nr.	Substanz	Proz.-Gehalt	δ	M
1	0.093 g	0.62	0.070°	164.8	1	0.130 g	0.87	0.100°	161.2
2	0.305 »	2.03	0.235°	161.0	2	0.305 »	2.03	0.255°	148.3
3	0.612 »	4.08	0.455°	166.9	3	0.541 »	4.54	0.410°	163.6
3a	0.612 »	4.08	0.585°	129.7	3a	0.541 »	4.54	0.540°	124.2
3b	0.612 »	4.08	0.610°	124.4					
3c	0.612 »	4.08	0.590°	126.6					

Die Versuche 3a, 3b und 3c der ersten Reihe wurden mit derselben Lösung wie in 3 ausgeführt, nur führten wir die Bestimmungen 1, 2 und 3 sofort, 3a nach 20 Stunden, 3b nach 27 Stunden, 3c nach 42 Stunden aus. In der zweiten Reihe sind 1, 2 und 3 sofort, 3a 40 Stunden später ausgeführt worden.

Die beiden Reihen von Bestimmungen verlaufen einander parallel, weshalb sie bindende Schlüsse zulassen. Die Versuche 1, 2 und 3 der beiden Reihen führen im Mittel zum Werte 164.2, was mit den früheren Bestimmungen von Delépine übereinstimmt, der 162.4, 165.9, 164.2 und 163.7, im Mittel 164.0 erhielt. Als letzterer seine Lösungen 24 Stunden stehen ließ, erhielt er die Zahlen 91.6 und 119.4, von denen nur letztere mit den unserigen, die zwischen 124.2 und 129.7 variierten, übereinstimmen.

Für die monomolekulare Form des Aldehydammoniaks, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot NH_2$, berechnet sich $M = 61$, für die dimolekulare Form, $C_4H_{14}N_2O_2$, $M = 122$, für wasserfreies Äthyliden-imin Delépines, $(CH_3 \cdot CH : NH)_3$, $M = 129$. Für trimolekulares Aldehydammoniak, $C_6H_{21}N_3O_3$, ist $M = 183$ berechnet.

Das wasserfreie Triäthyliden-imin kommt, wie ersichtlich, nicht in Betracht, weil die Substanz nicht als $(C_2H_5N)_3$, sondern als $(C_2H_7NO)_3$ abgewogen und in Rechnung gebracht wurde. Hätte

nämlich dieses trimolekulare Aldehydammoniak beim Auflösen in Wasser 3 Mole Wasser abgegeben, so kämen diese mit dem übrigen Lösungswasser bei den Versuchen zum Vorschein, und die restierende Substanz $(C_2H_5N)_3$ würde mit einem anderen Gewicht als die abgewogene Menge an dem Resultat beteiligt gewesen sein. Die danach umgerechneten Zahlen z. B. der ersten Reihe würden statt dem für $C_6H_{15}N_3$ berechneten Molgewicht 129 folgende Werte ergeben:

Nr.	Substanz	Lösungswasser	δ	M
1	0.065 g	15.028 g	0.070°	114.9
2	0.215 »	15.090 »	0.235°	112.7
3	0.431 »	15.181 »	0.455°	115.1
3a	0.431 »	15.181 »	0.585°	93.2
3b	0.431 »	15.181 »	0.610°	86.6
3c	0.431 »	15.181 »	0.590°	89.9

Weder die Zahlen der Versuche 1—3, noch die der mit 3a—3c bezeichneten stimmen also mit dieser Annahme überein. Die drei ersten nähern sich allerdings der Zahl 129, jedoch geben die geringen Versuchsfehler, die in den verschiedenen Bestimmungen nur mit 3—4 Einheiten auftreten, keinen Anlaß zu der Annahme, daß die fehlenden 13—15 Einheiten zufällig gewesen sein sollten. Ferner weist der im theoretischen Teil erwähnte Versuch, wonach die in Chloroform aufgelöste, wasserfreie Substanz $C_6H_{15}N_3$ sofort mit Wasser zu dem Hydrat $C_6H_{21}N_3O_3$ zusammentritt, auf die Unwahrscheinlichkeit der Annahme hin, daß das trimolekulare Aldehydammoniak in der Wasserlösung ohne Hydratwasser auftreten würde. Abgesehen von letzteren Tatsachen ist es aber bemerkenswert, daß die erhaltenen Molgewichte in Wasserlösung durchgehend um einen gewissen Betrag von den berechneten abweichen, was vielleicht auf elektrolytische Dissoziation zurückzuführen ist. Versuche zur Erklärung dieses Verhaltens sind bereits in unserem Laboratorium im Gange.

Das wasserfreie Aldehyd-ammoniak, durch Stehenlassen des gewöhnlichen im Vakuum über Schwefelsäure erhalten, bildet, wie sein Entdecker Delépine angegeben hat, stark glänzende, kubische Krystalle vom Schmp. 85°.

Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Wasser ergab folgende Zahlen (angewandte Wassermenge 15 g):

Nr.	Substanz ($C_6H_{15}N_3$)	δ	M
1	0.152 g	0.155°	101.9
2	0.302 »	0.340°	110.2
3	0.477 »	0.525°	112.6
3a	0.477 »	0.645°	91.7

Versuch 3a ist derselbe wie 3, die Bestimmung erfolgte aber 24 Stunden später.

Da ein Versuch, die Chloroformlösung des wasserfreien Aldehydammoniaks mit 3 Molen Wasser zu versetzen, die sofortige Bildung des Aldehydammoniaks (gefundener Schmp. 95—96°) bewirkte, so darf man den Schluß aussprechen, daß derselbe Vorgang beim Auflösen in Wasser stattfindet. Werden die Zahlen der obigen Reihe in dieser Hinsicht umgerechnet, so werden folgende Werte für das Molgewicht erhalten:

Nr.	Aldehyd-ammoniak ($C_6H_{21}N_3O_3$)	Lösungswasser (statt 15 g)	δ	M
1	$183/129 \times 0.152 = 0.216$ g	14.9 g	0.185°	145.5
2	$183/129 \times 0.302 = 0.428$ »	14.9 »	0.340°	156.3
3	$183/129 \times 0.477 = 0.667$ »	14.8 »	0.525°	162.0
3a	$183/129 \times 0.477 = 0.667$ »	14.8 »	0.645°	131.8

Die Zahlen sind mit den früheren für Aldehydammoniak ausgeführten Bestimmungen nahe übereinstimmend. Die sofort bestimmten Werte reichen nämlich wieder bis 162. Nach 24 Stunden sinkt der Wert erheblich, und man hat anscheinend wieder das bimolekulare Aldehyd-ammoniak in Lösung.

Die kryoskopischen Bestimmungen in Benzol (angewandte Benzolmenge 14.6 g) stimmten mit den Zahlen (146—167) von De-lépine überein:

Nr.	Substanz	δ	M
1	0.091 g	0.19°	164.0
2	0.156 »	0.35°	152.6
3	0.260 »	0.575°	154.9

Ebullioskopische Versuche. Beim Auflösen von 0.223 g Substanz in 17.8 g Aceton war der Siedepunkt noch nach zwei Stunden 0.25° niedriger als der von reinem Aceton. Äther verhielt sich ähnlich. Daher wurde wieder reiner Acetaldehyd ($k = 11.8$, s. o.), und zwar in einer Menge von 26.6 g zu den folgenden Bestimmungen angewandt, die auch diesmal eine weitgehende Dissoziation anzeigten:

Nr.	Substanz	δ	M
1	0.160 g	0.30°	36.2
2	0.223 »	0.47°	33.2
3	0.416 »	0.85°	33.2

Versuch zur Darstellung von Alanin. Da Aldehydammoniak, das Rohmaterial für die Alanindarstellung, nach Obigem durch Zusammenmischen der Komponenten in wäßriger Lösung entsteht, so wurde folgender Versuch angestellt, um Alanin aus in wäßriger Lösung dargestelltem Aldehydammoniak zu bereiten, was auch gelang.

25 g Aldehyd wurden in 48 ccm stark gekühlter, konzentrierter Ammoniakflüssigkeit eingetröpfelt und die Lösung nach etwa 2-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, wobei viel Aldehydammoniak auskrystallisierte, mit

54 g gepulvertem Kaliumcyanid versetzt, worauf man 200 ccm konzentrierter Salzsäure (1.19) unter Kühlen mit Eis und Kochsalz in kleinen Portionen zumischte. Nach Stehen über Nacht bei Zimmerwärme wurde das abgeschiedene Kaliumchlorid bezw. der Salmiak abfiltriert und die Lösung etwa zur Hälfte auf dem Wasserbade eingedampft, stehen gelassen und die Salze wieder an der Pumpe entfernt. Das nunmehr auf ein kleines Volumen eingeeengte Filtrat wurde nach dem Erkalten mit wenig Alkohol versetzt, die Fällung wieder abgutscht und mit Alkohol gewaschen. Das mit Wasser verdünnte Filtrat wurde mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Bleihydroxyd gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war, das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat eingedunstet. Auf Zusatz von Alkohol wurde das Alanin krystallinisch ausgefällt und aus dem Filtrat mit Äther eine weitere Menge abgeschieden. Erhalten 8.0 g Alanin oder 15.8% der theoretischen Menge. Das Verfahren dürfte noch verbesserungsfähig sein.

Dioxy-triäthyliden-diimin (Formel X). Folgendes Darstellungsverfahren ist nach mehreren Versuchen empfehlenswert.

In reinem, frisch destilliertem, unter 25° siedendem Acetaldehyd, der mit der 4-fachen Menge absoluten Äthers verdünnt und mit Eis gekühlt ist, wird trocknes Ammoniak bis zum bleibenden Geruch eingeleitet, das gebildete Aldehydammoniak wird abfiltriert und das Filtrat in einem Abzug unter Aufblasen von trockner Luft schnell verdampft. Den krystallinischen Rest behandelt man unter fleißigem Umrühren mit der gleichen Äthermenge wie die ursprüngliche, und die Lösung wird von etwas Ungelöstem abfiltriert. Nach erneutem, raschem Verdampfen wird die Ätherlösung von der kleinen Menge zuerst abgeschiedener, etwas unreiner Krystalle abgossen und schließlich auch der eingedampfte letzte Rest der Ätherlösung von den inzwischen in reichlicher Menge abgeschiedenen neuen Krystallen, die noch einmal in gleicher Weise umkrystallisiert werden, geschieden. Die Ausbeute beträgt rund 20 % des angewandten Aldehyds. Für eine gute Ausbeute ist schnelles Arbeiten und Innehalten einer möglichst niedrigen Temperatur bestimmend.

Dioxy-triäthyliden-diimin bildet schön glänzende, weiße Blätter, die bei 45—47° schmelzen und sich gegen 70—80° unter Gasentwicklung zersetzen. Der Körper ist in Wasser, Äther, Chloroform, Alkohol, Essigester, Benzol leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Bei Zimmerwärme verdampfen die Krystalle schnell.

0.2211 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.2146 g H₂O. — 0.2921 g Sbst.: 0.4651 g CO₂, 0.2853 g H₂O. — 0.1734 g Sbst.: 0.2741 g CO₂, 0.1638 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 0.2741 g CO₂, 0.1752 g H₂O. — 0.2118 g Sbst.: 30.5 ccm N (18°, 763 mm).



Ber. C 43.34,

H 19.90,

N 16.87.

(Gef. » 43.59, 43.43, 43.17, 43.13, » 10.86, 10.93, 10.44, 10.71, » 16.96.

Beim mehrtägigen Stehen der Ätherlösung des Körpers krystallisiert Aldehydammoniak aus, das für sich sowie nach Mischen mit fertigem Aldehydammoniak bei 95—96° schmilzt. Beim Titrieren mit

Schwefelsäure wurde aus dem zum Neutralisieren verbrauchten Ammoniak eine Stickstoffmenge von 22.51 % statt 22.95 % erhalten. Die Bildung des Aldehydammoniaks findet also statt nach der Gleichung:



Ein Versuch, Aldehydammoniak durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Dioxy-triäthyliden-diimins zu erhalten, ergab erst am zweiten Tage eine Abscheidung von jenem, also kaum schneller, als sich Aldehydammoniak sonst unter Abgabe von Ammoniak aus einem Teil des in Äther gelösten neuen Körpers sowie Addition an andere Moleküle bildet.

Im geschlossenen Gefäß aufbewahrt, fängt Dioxy-triäthyliden-imin bald an, sich unter Gelbfärbung zu zersetzen. Der gelbe Anteil war, nach etwa 14 Tagen darauf geprüft, in Äther nicht mehr löslich, das übrige löste sich und blieb nach Verdunsten des Äthers als wasserlösliches Öl zurück, das Amingeruch zeigte und sich in Säuren anscheinend ohne Zersetzung löste. Es scheidet sich mit konzentrierter Natronlauge aus der Lösung wieder ab.

Molgewichtsbestimmungen. Beim Auslösen von 0.227 g des Dioxy-triäthyliden-imins in 17 g Äther wurde keine Erhöhung des Siedepunktes beobachtet. Eine weitgehende Dissoziation ist also vorhanden. Die kryoskopische Bestimmung in Benzol ergab in zwei Reihen Folgendes:

Reihe 1 (angewandt 14.1 g Benzol).			Reihe 2 (angew. 14.29 g Benzol).		
Substanz	δ	M	Substanz	δ	M
0.143 g	0.27°	186.9	0.187 g	0.355°	184.2
0.268 »	0.51°	186.5	0.297 »	0 550°	180.4
0.311 »	0.61°	180.8	0.401 »	0.725°	193.4

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$ M = 166. Auch hier stimmen die erhaltenen Zahlen nur annähernd mit den berechneten, doch besteht kein Zweifel über das Vorliegen eines Körpers mit jenem Molgewicht.

In Wasserlösung (angewandt 15 g Lösungswasser) ergaben sich kryoskopisch folgende Zahlen:

Nr.	Substanzmenge	δ	M
1	0.152 g	0.135°	142.3
2	0.238 »	0.240°	123.0
2a (nach 12 Stdn.)	0.238 »	0.300°	98.3

Es findet also eine relativ schnelle Dissoziation, wahrscheinlich in bimolekulares Aldehydammoniak sowie Aldehyd, auch hier statt.

2. Versuche mit Chloral.

Darstellung von Chloral-ammoniak aus Chloral-hydrat. Die nach R. Schiff¹⁾ (Einleiten von Ammoniak in die Chloroformlösung von wasserfreiem Chloral) bereitete Verbindung bildet feine, körnige Krystalle ohne Ammoniakgeruch, die fast ohne Sintern bei 72–74° schmelzen und in Äther leicht löslich sind. Beim Verrühren mit kaltem Wasser tritt der Geruch nach Ammoniak sofort auf. Der Körper löst sich allmählich in genügend kaltem Wasser wohl unter Dissoziation vollständig auf.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man trocknes Chloral-hydrat in etwa der 5-fachen Menge absoluten Äthers auflöst und überschüssiges trocknes Ammoniak in die mit Eis und Kochsalz abgekühlte Lösung einleitet. Beim freiwilligen Verdunsten des Äthers bleiben an den Wänden des Gefäßes feste und harte Krusten, die nach dem Streichen auf Ton, nach einigem Sintern von 69° an, bei 69–72° schmelzen. Sie sind in Äther sehr leicht, in Benzol leicht löslich. Mit kaltem Wasser verrührt, zeigt die Lösung alsbald Ammoniakgeruch und der Körper löst sich allmählich auf. Das Gemenge mit Chloralammoniak, nach Schiff¹⁾ bereitet, schmilzt bei 68–72°, beide Substanzen sind daher identisch.

0.3576 g Sbst.: 0.9308 g AgCl. — 0.4578 g Sbst. (nach Dumas): 33.4 ccm N (21°, 741 mm).

$C_2H_4Cl_3ON$. Ber. Cl 64.73, N 8.51.

Gef. » 64.40, » 8.26.

Die kryoskopische Molegewichtsbestimmung in Benzol (angewandt 14.4 g des Lösungsmittels) ergab im Mittel 299, was mit dem Mittelwert einiger Bestimmungen von Delépine leidlich übereinstimmt.

Substanz	δ	M
0.256	0.34°	256
0.388	0.455°	290
0.638	0.62°	350

Da die theoretische Zahl für die dimolekulare Formel, $C_4H_8Cl_6O_2N_2$, 328.8 beträgt, so tritt auch hier eine abnorme Erniedrigung des Molegewichts wieder auf.

Dioxy-bis-trichloräthyliden-imin. Wie im theoretischen Teil erwähnt, geht das dimolekulare Chloralammoniak beim Verweilen im evakuierten $CaCl_2$ -Exsiccator während einiger Tage unter Ammoniakabgabe in eine neue Verbindung vom Schmp. 51–53° über, die in

¹⁾ B. 10, 165 [1877].

Benzol und Wasser viel leichter löslich ist als das Chloralammoniak. Sie erhielt den obigen Namen.

0.1589 g Sbst.: 0.4370 g AgCl. — 0.2152 g Sbst.: 0.5940 g AgCl. — 0.2775 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 756 mm). — 0.3667 g Sbst.: 15.0 ccm N (19°, 752 mm).

$C_4H_5Cl_6O_2N$. Ber. Cl 68.27, N 4.49.
Gef. » 68.03, 68.28, » 4.78, 4.73.

Kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol (angewandte Menge desselben 14.4 g):

Nr.	Substanzmenge	δ	M
1	0.180 g	0.23°	266
2	0.276 »	0.33°	284
3	0.380 »	0.41°	315.6
3a (nach 24 Stunden)	0.380 g	0.42°	308

Eine Dissoziation fand offenbar nicht statt. Das Mittel der vier Bestimmungen beträgt 293, während sich für die aus der Analyse hervorgegangene Formel 311.8 berechnet.

In Wasser wurden (unter Anwendung von 15 g Lösungswasser) folgende Zahlen kryoskopisch erhalten:

Substanz	δ	M
0.162 g	0.19°	105
0.237 »	0.29°	101

Hier ist offenbar eine Dissoziation in 3 Moleküle (vielleicht in 2 Mole Chloral und 1 Mol Ammoniak) eingetreten.

Die ebullioskopische Bestimmung in wasserfreiem Äther (angewandt 15.3 g) zeigte, daß eine wenn auch nicht so weitgehende Dissoziation eingetreten war:

• Substanz	δ	M
0.113 g	0.08°	195
0.336 »	0.22°	211
0.567 »	0.34°	285

Nach etwa einem Monat hatte sich das im geschlossenen Gefäß aufbewahrte Dioxy-bis-trichloräthyliden-imin verändert und war klebrig geworden. Mit wenig Wasser angerührt, ließ es einen festen Körper zurück, der nach dem Trocknen bei 67—68° glatt schmolz und dessen wäßrige Lösung nicht nach Ammoniak roch und auch nicht alkalisch reagierte. Hier liegt offenbar ein neuer Körper vor, da er mit dem Chloralammoniak (Schmp. 72—74°) gemengt, bei 55—65° allmählich erweichende Schmelzproben ergab, jedoch soll dies nochmals geprüft werden. Als das Dioxy-bis-trichloräthyliden-imin in gekühlter Benzol-

lösung mit Ammoniak behandelt wurde, ließ die Lösung beim Verdunsten einen bei 65—68° schmelzenden, krystallinen Rückstand zurück, der mit Chloralammoniak keine Depression des Schmelzpunktes hervorrief. Darin wurden statt des für letzteren berechneten Chlorgehalts von 64.70% Chlor in einer Menge von 64.69% gefunden.

104. E. Wedekind: Über die Oxydation des δ -Oxy-santonins zur Santononsäure.

[Studien in der Santoninreihe; 13. Mitteilung¹⁾].

(Eingegangen am 3. Mai 1915.)

Vor längerer Zeit²⁾ beschrieb ich in Gemeinschaft mit A. Koch das Iso-Artemisin (δ -Oxy-santonin), welches aus Monochlor-santonin durch Erhitzen mit Natriumacetat oder alkoholischem Kali dargestellt wird, und sowohl vom natürlichen Artemisin³⁾ als auch von den auf physiologischem Wege entstehenden beiden Oxy-santoninen (den sogenannten Santogeninen⁴⁾) verschieden ist. In dem δ -Oxy-santonin, $C_{15}H_{18}O_4$, hat die Ketogruppe unverändert ihren Charakter bewahrt; ebenso ist der Lactonring erhalten geblieben. Schwierigkeiten bereitete dagegen der Nachweis der Hydroxylgruppe mit den üblichen Hilfsmitteln, eine Eigentümlichkeit, die das künstliche Oxy-santonin mit dem natürlichen Artemisin teilt. Neuerdings ließ sich das Hydroxyl durch das Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure erkennen, worüber später in einer besonderen Mitteilung berichtet werden soll.

Gegenstand dieser Notiz ist das Verhalten des δ -Oxy-santonins gegen Oxydationsmittel, insbesondere gegen Ozon. Als Ketonalkohol müßte das Iso-artemisin hierbei ein Diketon liefern, welches sich zum stufenweisen Abbau der Santonin-Molekel eignen sollte. Versuche nach dieser Richtung wurden schon früher vergeblich angestellt; als diese neuerdings wieder aufgenommen wurden, zeigte sich,

¹⁾ Die beiden letzten Mitteilungen s. A. 397, 246 ff. [1913] und B. 47, 2483 [1914].

²⁾ B. 38, 1845 ff. [1905].

³⁾ Als Nebenprodukt bei der Santonin-Darstellung von Merck isoliert, untersucht von Bertolo, Horst, sowie von Freund und Mai, vergl. u. a. B. 34, 3717 [1901] und Ch. Z. 1902, 203.

⁴⁾ Santogenine (α bzw. β) bilden sich bei Santonin-Genuß im Organismus von Hunden bzw. Kaninchen; vergl. H. 20, 538 ff. [1897] und G. 27, II, 87 ff. [1897].

daß die üblichen Oxydationsmittel ungeeignet sind, daß dagegen die Verwendung von Ozon zum Ziel führt. Allerdings entsteht hierbei nicht das erwartete Diketon, $C_{15}H_{16}O_4$, sondern eine Ketonsäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_7$ neben geringen Mengen eines neutralen Oxydationsproduktes, das sich nicht näher charakterisieren ließ.

Dieses hochoxydierte Santoninderivat mit unveränderter Anzahl von Kohlenstoffatomen, welches der Bequemlichkeit halber einstweilen als Santononsäure bezeichnet werden soll, ist deswegen von Interesse, weil es offenbar identisch ist mit der Ketonsäure, welche A. Angeli und L. Marino¹⁾ schon vor einiger Zeit durch Oxydation von Santonin in alkalischer Lösung mit Permanganat unter besonderen Kautelen erhalten haben²⁾. Während aber die Säure von Angeli und Marino aus einem gelblichen Sirup bestand, welcher auch nach monatelangem Stehen nicht zum Krystallisieren zu bringen war, stellt die von mir durch Ozonisierung von Iso-Artemisin gewonnene Santononsäure eine wohlcharakterisierte und schön krystallisierende Verbindung dar, welche sich bei 205° zersetzt und die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts dreht.

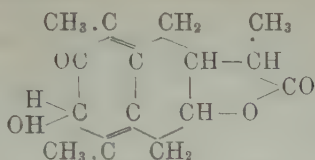
Die Ketonsäure von Angeli und Marino konnte wegen ihrer unerquicklichen Eigenschaften nur in Form ihres Bis-phenylhydrazons, $C_{15}H_{20}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$, analysiert werden, welches gegen 100° schmilzt und sich kurz darauf unter Gasentwicklung zersetzt. Ich erhielt aus der festen Santononsäure dasselbe Phenylhydrazon, welches eine deutliche Osazonreaktion gibt, woraus auf die α -Stellung der beiden Keto-Gruppen zu schließen ist. Beim Erwärmen mit Bleidioxid und Essigsäure spaltet die Ketonsäure Kohlendioxid ab unter Bildung einer neuen Verbindung $C_{14}H_{20}O_5$, welche Angeli und Marino wiederum durch das Bis-phenylhydrazon charakterisierten. Bei Verwendung von fester Santononsäure verläuft dieser Oxydationsprozeß nur sehr langsam und meistens unvollständig, so daß dieser Weg zur Darstellung dieses ersten Abbauproduktes des Santonins nicht zu empfehlen ist.

Über die Konstitution der Santononsäure kann man sich einstweilen kein Bild machen, zumal noch nicht einmal die Stellung des Chlors in dem Ausgangsstoff (Monochlor-santonin) ganz sicher ist.

¹⁾ Ricerche sopra l'acido santoninico, Firenze, 1907, p. 14; vergl. C. 1907, I, 1333; 1908, I, 1629.

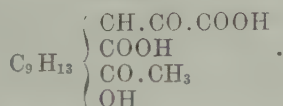
²⁾ Dieselbe Substanz haben anscheinend auch schon Bargellini und Gialdini (R. A. L. [5] 17, 248 [1908]) — als Produkt der direkten Einwirkung von Ozon auf Santonin — in Händen gehabt.

Früher wurde schon wahrscheinlich gemacht, daß sich das Chlor in der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe befindet, und daß demgemäß dem Iso-Artemisin (δ -Oxy-santonin) folgende Formel:

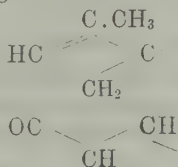


zukommt.

Diese Auffassung scheint in der α -Diketon-Natur der Santononsäure eine Bestätigung zu finden. Diese Säure würde sich sonach von dem Diketon, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4$ (s. o.), das als primäres Oxydationsprodukt des Oxy-santonins angenommen werden muß, unterscheiden durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms und zweier Moleküle Wasser. Eine Molekel Wasser kann leicht durch Aufspaltung des Lactouringes erklärt werden, die Unterbringung des Sauerstoffes und der zweiten Molekel Wasser bereitet dagegen Schwierigkeiten. Jedenfalls ist mindestens einer der beiden Ringe im Santonin aufgespalten worden. Angeli und Marino lösen die Formel ihrer Ketonsäure folgendermaßen auf:



Hierdurch geraten aber die beiden Autoren in Widerspruch mit der Cannizzaroschen Santoninformel¹⁾; sie sehen sich daher genötigt, im Santonin folgenden Ring:



anzunehmen.

Wie man sich auch zu dieser Auffassung stellen mag, es ist ohne Zweifel, daß diese primären Oxydationsprodukte des Santonins für die endgültige Entscheidung der Konstitutionsfrage von Wichtigkeit sind und eine weitere Bearbeitung verdienen.

¹⁾ Der Schwierigkeit, daß Santonin unter gewissen Bedingungen in Abkömmlinge des 1,4-Dimethyl-naphthalins übergeführt werden kann, wird durch die Annahme begegnet, daß die Brücke in obiger Formel umklappbar ist nach dem Vorbild des Camphers, der in Benzolderivate umgewandelt werden kann.

Santononsäure.

5 g Oxysantonin werden in etwa 40 ccm frisch gereinigtem Chloroform gelöst und unter starker Kühlung während zwei Stunden mit einem mäßig schnellen Strom von Ozon behandelt. Die Flüssigkeit wird dann auf Eis gegossen und über Nacht sich selbst überlassen. Nach dem Verjagen des Chloroforms auf dem Wasserbade wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die Trennung der sauren und neutralen Bestandteile in bekannter Weise vorgenommen. Der neutrale Anteil ist meistens minimal und bleibt auch nach monatelangen Stehen ölig.

Der saure Bestandteil hinterbleibt nach Verdampfen des Äthers als farblose, krystallinische Masse, welche am besten aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther umkrystallisiert wird. Nach zweimaliger Krystallisation zeigte die Säure den konstanten Zersetzungspunkt 205° .

Die Ausbeute ist wechselnd; im günstigsten Fall werden 3 g erhalten.

0.2250 g Sbst.: 0.4787 g CO_2 , 0.1367 g H_2O . — 0.2001 g Sbst.: 0.4241 g CO_2 , 0.1180 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$. Ber. C 57.70, H 6.40.

Gef. » 57.90, 57.82, » 6.70, 6.60.

Polarisation: 0.1916 g Sbst. (in 25 ccm Alkohol): $\alpha = +0.37^{\circ}$ (2-dm-Rohr), wonach $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +24.03^{\circ}$.

0.2050 g Sbst. (in 25 ccm Alkohol): $\alpha = +0.39^{\circ}$ (2-dm-Rohr), wonach $[\alpha]_{\text{D}} = +23.8^{\circ}$.

0.1940 g Sbst. (in 25 ccm Chloroform): $\alpha = +0.38^{\circ}$ (2-dm-Rohr), wonach $[\alpha]_{\text{D}} = +24.49^{\circ}$.

Die Titration der Säure mit $\frac{1}{10}$ -Kalilauge ergab Werte, die zwischen den berechneten für eine einbasische bzw. zweibasische Säure liegen. Angeli und Marino (l. c.) fanden, daß das Bisphenylhydrazon der Säure den Charakter einer zweibasischen Säure hat.

Santononsäure ist leicht löslich in warmem Alkohol, Essigester und Aceton, etwas schwerer löslich in Äther und so gut wie unlöslich in Petroläther. Auch in Wasser ist die Säure etwas löslich, in heißem Wasser sogar leicht: 1 Tl. löst sich in 100 Tln. Wasser von Zimmertemperatur und in 40 Tln. siedendem Wasser, das sich daher auch zum Umkrystallisieren eignet.

Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Säure leicht reduziert, Fehlingsche Lösung nur sehr langsam.

Zur Darstellung des Hydrazons werden 0.5 g Säure in 10 Tropfen Eisessig gelöst und mit 10 Tropfen Phenylhydrazin versetzt. Man

erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde gelinde und fällt nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser aus. Schmp. 98–100°, bei weiterem Erhitzen Zersetzung¹⁾.

Das Hydrazon löst sich leicht in warmer Natronlauge, kommt aber beim Ansäuern nur langsam wieder heraus.

Beim Erwärmen der Santononsäure mit Bleisuperoxyd in Gegenwart von Essigsäure entwickelt sich bald Kohlensäure; die Beendigung der Reaktion erfordert aber längere Zeit und besondere Vorsicht.

Ein charakteristisches Salz der Säure darzustellen gelang nicht; auch die Schwermetallsalze scheinen relativ leicht löslich zu sein.

Bei einigen Versuchen hat mich mein derzeitiger Privatassistent Hr. Dr. Moscherosch unterstützt, dem ich auch an dieser Stelle danke.

Straßburg, Chem. Institut der Universität, Ende April 1915.

105. O. Hauser† und H. Herzfeld: Zum Nachweis des Methans. II.

(Eingegangen am 3. Mai 1915.)

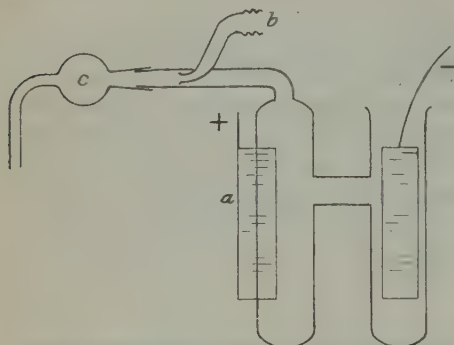
Wie wir bereits ausgeführt haben²⁾, läßt sich das Methan mit Sicherheit identifizieren, indem es durch Ozon zu Formaldehyd oxydiert und mittels der Mannichschen Reaktion mit Morphin-Schwefelsäure nachgewiesen wird. Wir haben nach vielfachen Versuchen einen einfachen, kleinen Apparat konstruiert, der es erlaubt, binnen kürzester Zeit einen Methangehalt in Luft festzustellen. Zur Ozon-Entwicklung benutzen wir die Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure an einer Platinelektrode, nach Maßgabe der Bedingungen, welche von F. Fischer³⁾ ermittelt worden sind. Indessen umgehen wir die lästige Kühlung der Anode mittels strömenden Wassers durch eine in einfachster Weise von außen kühlbare Elektrode. Nach vielen Versuchen gelang es uns, die Elektrode aus dünnem Platinblech der

¹⁾ Bei neueren Versuchen zeigte das Hydrazon einen fast um 10° höheren Zersetzungspunkt, der noch dazu in hohem Grade von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig ist. Die Analyse zeigte, daß drei Phenylhydrazinreste in das Molekül eingetreten sind. Die Bildung dieses Körpers, der vermutlich ein Hydrazid ist, scheint durch etwas erhöhte Temperatur begünstigt zu werden. Hierüber sollen weitere Versuche noch Aufschluß geben.

²⁾ O. Hauser und H. Herzfeld, B. 45, 3515 [1912].

³⁾ F. Fischer und Karl Massenez, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse, Z. a. Ch. 52, 202, 229 [1907].

Länge nach in die Glaswand so einzuschmelzen, daß die eine Hälfte nach außen, die andere Hälfte nach innen ragt. Wird das Gefäß von außen durch Eiswasser gekühlt, so behält die Anode während der Elektrolyse eine hinreichend niedrige Temperatur, um die Zerstörung des gebildeten Ozons an der Platinfläche genügend zu unterdrücken. Die übrige Anordnung ergibt sich ohne weiteres aus der beigefügten schematischen Zeichnung.



Bei *b* wird das zu untersuchende Gasgemisch eingeleitet und der entstandene Formaldehyd in dem angeschliffenen Vorstoß *c* an feuchter Glaswolle adsorbiert. Man bringt nach beendeter Reaktion die feuchte Glaswolle vorsichtig in das Morphin-Schwefelsäure-Gemisch und spült mit Wasser nach, wobei Sorge zu tragen ist, daß das Wasser sich nicht mit der Schwefelsäure mischt,

sondern darüber geschichtet bleibt. Es ist zu beachten, daß die Reaktion (Violett-Färbung an der Randzone) erst nach einigen Minuten vollendet ist. Die Elektrolyse geschieht mit mäßiger Stromdichte mit $2\frac{1}{2}$ Amp.

Die nachstehenden Versuche wurden mit Leuchtgas-Luft-Gemischen verschiedener Konzentration ausgeführt, das Leuchtgas enthielt ca. 38% Methan.

Tabelle.

Das Leuchtgas-Luft-Gemisch enthielt	Angewandt	Reaktion
45 % Leuchtgas = 17.1 % CH_4	900 ccm	scharf
30 » » = 11.4 » »	900 »	»
20 » » = 7.6 » »	900 »	»
10 » » = 3.8 » »	900 »	»
5 » » = 1.9 » »	900 »	deutlich sichtbar
5 » » = 1.9 » »	1800 »	scharf

Man kann demnach sagen, daß mittels dieser einfachen Apparatur 0.02—0.025 g Methan in wenigen Minuten mit voller Sicherheit als Formaldehyd nachgewiesen werden können.

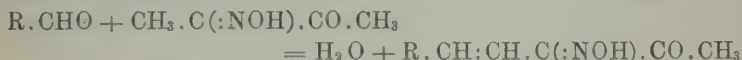
Berlin, Technologisches Institut der Universität.

106. Otto Diels und Donald Riley: Über den Reaktionsverlauf zwischen aromatischen Aldehyden und Diacetyl-monoxim bei Gegenwart von starker Salzsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Mai 1915.)

Vor einiger Zeit¹⁾ ist gezeigt worden, daß sich Benzaldehyd und Furfurol bei Gegenwart von starken Alkalien mit Diacetyl-monoxim zu Oximen ungesättigter 1,2-Diketone:

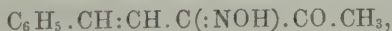


kondensieren lassen.

Anisaldehyd verhält sich merkwürdigerweise ganz anders. Er tritt unter denselben Bedingungen nicht in Reaktion, dagegen gelingt eine Kondensation, wenn man als Kondensationsmittel konzentrierte Salzsäure verwendet.

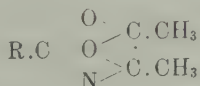
Freilich verläuft dann die Reaktion nicht in demselben Sinne und führt unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser zu einer Verbindung von völlig anderem Charakter.

Auch Benzaldehyd und Diacetyl-monoxim liefern unter diesen Bedingungen — d.h. bei Verwendung starker Salzsäure — nicht Benzal-diacetyl-monoxim:



sondern eine Verbindung, die zweifellos dem gleichen Typus entspricht wie die aus Anisaldehyd.

Die eingehende Untersuchung dieser Substanzen hat mit ziemlicher Sicherheit ergeben, daß sie Vertreter einer neuen, in nahem Zusammenhang zu den Oxazolen stehenden Körperklasse sind. Legt man ihrer Struktur das Formelbild:



zugrunde, so läßt sich ihr Verhalten und die z. T. eigenartigen Umsetzungen zwanglos deuten.

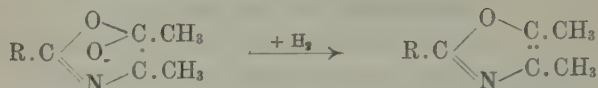
Im Gegensatz zu den oben erwähnten Substanzen vom Typus des Benzal-diacetyl-monoxims:



die einen sehr stark sauren Charakter besitzen, sind es ausgesprochene, wenn auch schwache Basen, deren gut krystallisierende Salze bereits von Wasser hydrolytisch gespalten werden.

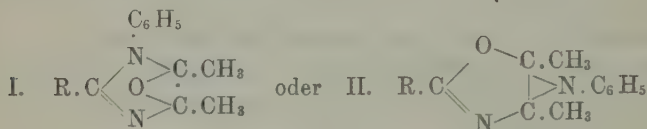
¹⁾ B. 46, 1862 [1913].

Bei der Reduktion — mit Zinkstaub in wäßriger Lösung — tritt 1 Atom Sauerstoff aus und man erhält stabile destillierbare, höchst krystallisationsfähige Verbindungen von schwach basischen Eigenschaften, die sich wie Oxazole verhalten. Es dürfte sich hierbei um folgenden Übergang handeln:



Eigenartig verläuft die Einwirkung von Phenylisocyanat.

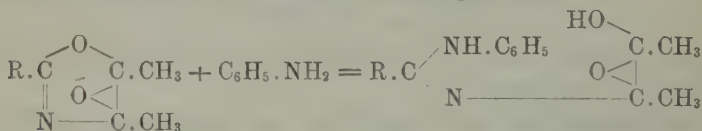
Sie führt unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu einem Produkte, für welches folgende beiden Formeln:



zur Wahl stehen.

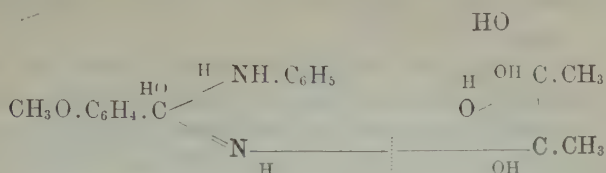
Wir glauben die zweite bevorzugen zu müssen; denn während sich einerseits die fragliche Verbindung mit Zinkstaub und Wasser nicht reduzieren läßt, reagiert andererseits das eben erwähnte Reduktionsprodukt nicht mit Phenylisocyanat. Beide Tatsachen führen zu demselben Schluß, daß das bei der Reduktion verschwindende Sauerstoffatom dasselbe ist, welches an dem Eingriff des Phenylisocyanats beteiligt ist.

Anilin bewirkt eine tiefgreifende Umwandlung. Zwar besitzen die Umwandlungsprodukte mit dieser Base die Zusammensetzung einfacher Additionsverbindungen, allein sie zeichnen sich im Gegensatz zu den höchst beständigen Ausgangssubstanzen durch große Zersetzlichkeit aus und man wird ungezwungen zu der Annahme geführt, daß mit der Aufnahme des Anilins eine Ringsprengung verbunden ist, wahrscheinlich folgendermaßen:

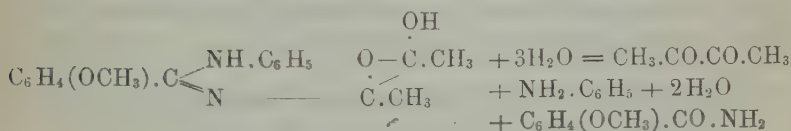


Diesem Strukturbilde entsprechend werden die Anilide bereits von den verdünntesten Säuren unter Abspaltung der berechneten Menge Diacetyl zerlegt. Bewirkt man diesen Zerfall durch Oxalsäure, so lassen sich neben dem Diketon Oxalate unbeständiger Amidine isolieren, die bei der vorsichtigen Behandlung mit Alkalien in Oxalsäure, Anilin und die zu erwartenden Säureamide zerfallen. Das Anilid aus dem Kondensationsprodukt mit Anisaldehyd

liefert demnach beim Erwärmen mit Oxalsäure nach folgendem Spaltungsverlauf:



Diacetyl, Anilin und Anissäure-amid:



Nach dem Ergebnis dieser Untersuchung darf die Struktur der aus aromatischen Aldehyden und Diacetyl-monoxim unter der Wirkung starker Salzsäure entstehenden Kondensationsprodukte als ziemlich sicher bewiesen gelten und es soll weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, den Reaktionsmechanismus aufzuklären.

Verbindung $C_{12}H_{13}O_3N$.

(Aus Anisaldehyd und Diacetyl-monoxim.)

50 g Diacetyl-monoxim werden mit einem Gemisch von 50 g Anisaldehyd und 100 ccm konzentrierter Salzsäure (37 %) 20 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Hierbei geht das Oxim im Verlauf von einer Stunde mit brauner Farbe in Lösung und nach 2—3 Stunden beginnt die Abscheidung einer feinkörnig-krystallinischen, weißen Substanz, die nach etwa 15—20 Stunden beendet ist. Man filtriert alsdann die dunkle, grünbraune Flüssigkeit durch Glaswolle, nimmt die auf dem Filter zurückbleibenden Krystalle in einer Mischung von 1 l Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure auf, filtriert abermals und fügt zu der Mutterlauge Kalilauge hinzu. Die hierbei sich abscheidende Base bildet sehr lange, farblose, dünne Nadeln und ist nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser vollständig rein. Sie schmilzt dann zwischen 72—80°. Wird sie aber 12 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, so entweicht 1 Molekül Wasser und die Substanz wird so lichtempfindlich, daß sie im Dunkeln aufbewahrt werden muß. Sie schmilzt in diesem Zustande bei 140—141°. Zur Analyse wurden Proben verwendet, von denen die eine (I) aus Wasser, die andere (II) aus Pyridin umkrystallisiert worden war.

I. 0.1560 g Sbst.: 0.3754 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 8.4 ccm N (16°, 763 mm) — II. 0.1559 g Sbst.: 0.3776 g CO₂, 0.0867 g H₂O. — 0.1646 g Sbst.: 9.4 ccm N (17.5°, 745 mm).

C₁₂H₁₃O₃N. Ber. C 65.7, H 5.9, N 6.4.
Gef. » 65.6, 66.0, » 5.9, 6.2, » 6.5, 6.5.

Die Verbindung läßt sich aus den üblichen Lösungsmitteln umkrystallisieren, nur von Äther und Petroläther wird sie sehr schwer aufgenommen. Sie ist bereits in der Kälte leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin, Toluol, Xylol und Essigester. Sie ist sehr beständig gegen Alkalien und bildet schön krystallisierende Salze mit Säuren, die indessen bereits durch Wasser hydrolytisch gespalten werden.

Entstehung der Verbindung C₁₈H₁₈O₂N₂ bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf den Körper C₁₂H₁₃O₃N.

9 g des Kondensationsprodukts C₁₂H₁₃O₃N werden in 250 ccm absolutem Äther suspendiert, mit 7 g Phenylisocyanat versetzt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit 3 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Hierbei geht das Ausgangsmaterial unter Gasentwicklung allmählich in Lösung; aber bevor dieser Punkt erreicht ist, beginnt bereits die Abscheidung eines neuen, weißen, krystallinischen Körpers. Sie wird durch mehrstündiges Kühlen der Reaktionsmasse durch eine Kältemischung befördert. Dann wird die ätherische Mutterlauge (A) abgesaugt, die Krystallmasse zweimal mit Äther nachgewaschen, mit 25 ccm Chloroform bei Zimmertemperatur ausgelaugt, vom Rückstand abfiltriert und die Chloroformlösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Der hierbei verbleibende Rückstand wird nochmals mit 5 ccm Chloroform ausgezogen, klar filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedunstet und die schließlich resultierende Substanz zweimal aus Alkohol, einmal aus Essigester und einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an diesem ganz reinen Produkte ist gering. Sie beträgt nur 0.4 g. Die Verbindung schmilzt bei 164—165°. Zur Analyse wurde sie bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1488 g Sbst.: 0.3990 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 0.3231 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1566 g Sbst.: 12.8 ccm N (15°, 754 mm).

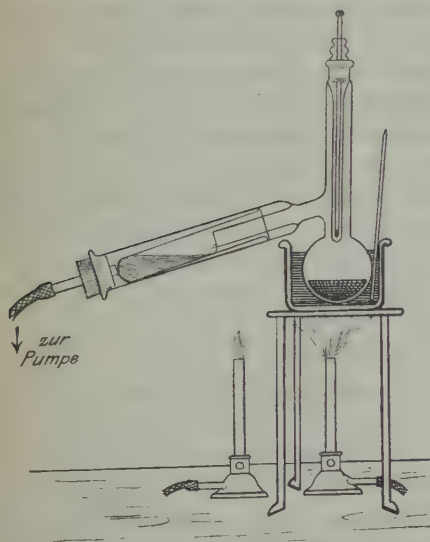
C₁₈H₁₈O₂N₂. Ber. C 73.5, H 6.1, N 9.5.
Gef. » 73.1, 73.3, » 6.0, 6.2, » 9.5.

Die Substanz ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Benzol und Essigester, schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther. Sie ist stärker basisch als das Kondensationsprodukt C₁₂H₁₃O₃N.

Die ursprüngliche ätherische Mutterlauge (A) hinterläßt beim Eindunsten im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur einen Rückstand, der aus der eben beschriebenen Verbindung, Diphenyl-harnstoff und einem gelben, stark nach Isonitril riechenden Öl besteht. Zur Gewinnung des letzteren wird der Rückstand zweimal mit Äther aufgenommen, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. 2.5 ccm des hinterbleibenden, gelben Öls werden in 12 ccm warmer, 50-prozentiger Essigsäure gelöst und die Lösung mit 3 ccm Phenylhydrazin versetzt. Dabei entsteht sofort eine Trübung und alsbald fällt ein gelber, sandiger Niederschlag aus, der sich aus viel Eisessig umkristallisieren läßt und durch Analyse und Mischschmelzpunkt als Diacetyl-osazon vom Schmp. 236° identifiziert werden konnte.

Reduktion des Kondensationsproduktes $C_{12}H_{13}O_3N$ zur
Verbindung $C_{12}H_{13}O_2N$.

10 g der Substanz $C_{12}H_{13}O_3N$ werden in 30 ccm heißem Wasser gelöst, 50 g Zinkstaub hinzugefügt und das Gemenge 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Wasser so vollständig wie möglich dekantiert und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Der Zinkschlamm wird gleichfalls vier- oder fünfmal mit Äther extrahiert, die ätherischen Auszüge vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand bildet ein schnell erstarrendes Öl, das sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren läßt.



Wegen seiner hohen Kristallisationsfähigkeit wurde bestehend abgebildeter Apparat zur Fraktionierung angewendet, der sich vortrefflich bewährt hat und dessen Einrichtung ohne weiteres aus der Zeichnung ersichtlich ist.

Der Siedepunkt des Reduktionsprodukts liegt unter 11 mm bei 175° . Die Ausbeute ist ausgezeichnet und beträgt nach einmaligem Fraktionieren 8.5 g. Zur Analyse wurde die mittlere Fraktion noch zweimal aus wenig heißem Acetonitril umkristallisiert.

0.1234 g Sbst.: 0.3206 g CO_2 , 0.0708 g H_2O . — 0.1275 g Sbst.: 7.9 ccm N (18° , 750 mm).

$C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. C 70.90, H 6.4, N 6.9.
Gef. » 70.85, » 6.4, » 7.1.

Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt.

0.2344 g Sbst. in 17.68 g Benzol: 0.33° Erniedrigung. — 0.2970 g Sbst. in 17.68 g Benzol: 0.417° Erniedrigung.

$C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. M 203. Gef. M 201, 202.

Die Verbindung schmilzt bei 71—72°.

Sie ist mit Wasserdampf flüchtig und läßt sich aus Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff umkrystallisieren, wobei häufig Präparate mit nicht ganz scharfem Schmelzpunkt erhalten werden. Sie ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Benzol. Als Base bildet sie mit Mineralsäuren schön krystallisierende Salze, die aber durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. Mit Ammoniak, Anilin oder Phenylhydrazin reagiert sie nicht, dagegen wird sie in der Wärme sehr leicht von verdünnter Salpetersäure angegriffen und tiefgreifend verändert: Werden 10 g in einem Fraktionierkolben mit 150 ccm 9-proz. Salpetersäure vorsichtig erwärmt, so verwandelt sich die Base zunächst in das Nitrat, das teilweise auskrystallisiert und bei steigender Temperatur entsteht eine klare Lösung. Alsbald aber tritt unter Gelbfärbung des Reaktionsgemisches eine heftige Reaktion ein und die Flüssigkeit bleibt in starkem Sieden, auch nachdem die Heizquelle entfernt ist. Dabei destilliert ein Gemisch von Wasser, Diacetyl und Methyl- oder Äthylnitrit über. Nach Beendigung der heftigen Reaktion erhitzt man vorsichtig weiter, bis sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt. Sie erstarrt dann beim Abkühlen zu schönen, weißen Krystallen von Anissäure, deren Menge nahezu der theoretischen entspricht. Wird die Mutterlauge davon alkalisch gemacht, so scheidet sich eine sehr kleine Menge einer krystallinischen Substanz aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 164—165° schmilzt, aber aus Materialmangel nicht näher untersucht werden konnte.

Anilid $C_{12}H_{13}O_3N_2$.

10 g des ursprünglichen Kondensationsprodukts werden mit 4 g Anilin verrieben und 6 Stunden auf 100° erwärmt. Wird alsdann die zähflüssige, rote Flüssigkeit mit 10 ccm 50-proz. Essigsäure verührt, so verwandelt sie sich sofort in eine grauviolette Krystallmasse, die filtriert, mit 50-proz. Essigsäure gewaschen, auf Ton abgepreßt und zur völligen Reinigung zweimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

0.1464 g Sbst.: 0.3740 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.1225 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 745 mm).

C₁₈H₂₀O₃N₂. Ber. C 69.30, H 6.20, N 9.0.
Gef. » 69.61, » 6.32, » 9.0.

Der Schmelzpunkt des Anilids liegt bei 164°.

Durch Behandlung mit Säuren wird es in Diacetyl, Anilin, Ammoniak und Anissäure gespalten.

Spaltung des Anilids mit Oxalsäure in Diacetyl und ein Oxalat, das mit Alkalien in Oxalsäure, Anilin und Anissäureamid zerlegt wird.

4 g des Anilids werden mit 80 ccm 5-proz. wäßriger Oxalsäure gekocht, bis der Geruch nach Diacetyl — das quantitativ abgespalten wird — verschwunden ist. Beim Abkühlen scheiden sich dann langsam große, farblose Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 157° schmelzen. Zur Analyse wurde eine Probe (I) im Vakuum bei Zimmertemperatur und eine zweite (II) im Vakuum bei 139° getrocknet.

I. 0.1483 g Sbst.: 0.3006 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 741 mm). — II. 0.1093 g Sbst.: 0.2208 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.0689 g Sbst.: 0.443 ccm N (15°, 757 mm, 50-proz. KOH).

C₁₆H₁₆O₅N₂ + 2H₂O. Ber. C 54.54, H 5.7, N 7.9.
Gef. » 55.20, 55.10, » 5.1, 5.2, » 7.0, 7.4.

0.2080 g Sbst.: 0.0328 g CaO.

C₁₆H₁₆O₅N₂ + 2H₂O. Ber. (COOH)₂ 25.57. Gef. (COOH)₂ 25.36.

1 g des Oxalats wird mit 10 ccm Natriumbicarbonatlösung schnell verrieben und filtriert. Das Gemisch riecht augenblicklich stark nach Anilin. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt, zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1210 g Sbst.: 0.2806 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.1127 g Sbst.: 8.9 ccm N (18°, 767 mm).

C₉H₉O₂N. Ber. C 63.5, H 6.0, N 9.2.
Gef. » 63.3, » 6.0, » 9.2.

Dieses Ergebnis und der Mischschmelzpunkt beweisen die Identität der Substanz mit Anisamid. Wird die alkalische Mutterlauge davon der Wasserdampfdestillation unterworfen, so erhält man ein Destillat, in dem sich Anilin nach den üblichen Methoden nachweisen läßt.

Verbindung C₁₁H₁₁O₂N.

(Aus Diacetyl-monoxim und Benzaldehyd.)

12 g Diacetyl-monoxim werden mit 15 g Benzaldehyd und 25 ccm 37-proz. Salzsäure bis zur Lösung geschüttelt und danach noch 5 Stun-

den bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Man versetzt dann die dunkelbraune Flüssigkeit zunächst mit 100 ccm Wasser, schüttelt sie zweimal mit Äther aus, um den unverbrauchten Benzaldehyd zu entfernen und fügt dann überschüssige Kalilauge hinzu, wobei sofort eine weiße, krystallinische Substanz ausfällt, die aus heißem Wasser in schönen, langen Nadeln (etwa 19 g) auskrystallisiert. Diese enthalten Krystallwasser, das aber bereits an der Luft entweicht, und hierbei wird die Verbindung genau so lichtempfindlich, wie das oben beschriebene Anisylderivat. Zur Analyse wurde sie zweimal aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1497 g Sbst.: 0.3841 g CO_2 , 0.0809 g H_2O . — 0.1540 g Sbst.: 9.65 ccm N (15°, 750 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 69.8, H 5.8, N 7.4.

Gef. » 69.9, » 6.0, » 7.3.

Die krystallwasserhaltige Verbindung schmilzt unscharf zwischen 58—62°, die wasserfreie Substanz bei 100—101°. Sie ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nur von Äther, Petroläther und kaltem Wasser wird sie schwer aufgenommen. Sie bildet mit Mineralsäuren gut krystallisierende Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

Reduktion des Kondensationsproduktes $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ zur Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$.

10 g der soeben beschriebenen Base werden in 15 ccm heißem Wasser gelöst, 50 g Zinkstaub hinzugefügt und das Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Wasser möglichst vollständig dekantiert und zweimal ausgeäthert. Der Zinkschlamm wird gleichfalls vier- oder fünfmal mit Äther ausgezogen, die ätherischen Auszüge vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingedampft. Das hinterbleibende farblose Öl besitzt einen kümmelartigen Geruch und erstarrt beim Reiben zu einer festen Krystallmasse, die sich unter 11 mm Druck bei 147° unzersetzt destillieren läßt. Zur völligen Reinigung wurde die Substanz sorgfältig fraktioniert, die mittlere Fraktion nochmals fraktioniert und hiervon die Mittelportion zur Analyse verwendet.

0.1526 g Sbst.: 0.4287 g CO_2 , 0.0890 g H_2O . — 0.1668 g Sbst.: 12.0 ccm N (15°, 748 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. C 76.3, H 6.3, N 8.1.

Gef. » 76.6, » 6.5, » 8.3.

Die Base schmilzt nicht sehr scharf zwischen 50—55°. Sie läßt sich mit Wasserdampf destillieren, ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Benzol, leicht löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln und bildet gut krystallisierende Salze mit Säuren, die gegen Wasser nicht beständig sind.

Anilid $C_{17}H_{13}O_2N_2$.

10 g des Kondensationsprodukts $C_{11}H_{11}O_2N$ werden mit 4 g Anilin vermischt und 4 Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt. Die dunkelrote Flüssigkeit wird dann mit 10 ccm 50-proz. Essigsäure angerieben, wobei sie sich sofort in einen Krystallbrei verwandelt, der abgesaugt, mehrmals mit 50-proz. Essigsäure gewaschen und zweimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1360 g Sbst.: 0.3595 g CO_2 , 0.0800 g H_2O . — 0.1500 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 763 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N_2$. Ber. C 72.4, H 6.4, N 10.0.

Gef. » 72.1, » 6.5, » 10.3.

Der Schmelzpunkt des Anilids liegt bei 150°.

Spaltung des Anilids mit Oxalsäure.

4 g des Anilids werden mit 80 ccm einer 5-proz. Oxalsäurelösung so lange gekocht, bis der Geruch nach Diacetyl verschwunden ist. Beim Abkühlen der Flüssigkeit fallen hellgrau gefärbte Blättchen einer Substanz aus, die als Oxalat einer wenig beständigen Base zu betrachten ist und nicht unzersetzt umkrystallisiert werden kann. Zur Zersetzung des Salzes verreibt man 1 g davon in der Kälte mit 10 ccm einer Natriumbicarbonatlösung, wobei sofort der Geruch nach Anilin auftritt und sich eine krystallinische Substanz ausscheidet. Diese wird abfiltriert, gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Sie schmilzt dann bei 129° und ist identisch mit Benzamid. Aus der Mutterlauge davon läßt sich durch Wasserdampfdestillation das Anilin gewinnen.

**107. Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner:
Über gemischte Quecksilber-dialkyle.**

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 5. Mai 1915.)

Gemischte Quecksilberdialkyle, bei denen also beide Valenzen des Quecksilbers durch verschiedene Alkylgruppen besetzt sind, konnten bisher in reinem Zustand nicht dargestellt werden. Die einzigen in der Literatur verzeichneten Versuche wurden von Frankland ausgeführt, jedoch mit negativem Ergebnis. Er stellte zwar fest, daß Zinkäthyl auf Methylquecksilberjodid und umgekehrt Zinkmethyl auf Äthylquecksilberchlorid lebhaft einwirken. Es gelang aber in beiden Fällen nicht, aus dem Reaktionsprodukt das gesuchte Methylquecksilberäthyl zu isolieren. Im Verlauf der beiden Reaktionen zeigte sich dagegen eine prinzipielle Verschiedenheit.

Bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von Zinkäthyl auf Methylquecksilberjodid erhielt Frankland sofort zwei scharf getrennte Fraktionen, von denen die eine aus Zinkdimethyl, die andere aus Quecksilberdiäthyl bestand. Es hatte also ein glatter Austausch der Alkylgruppen stattgefunden, und vor allem fehlte jedes Anzeichen für die intermediäre Bildung einer gemischten Verbindung. Wesentlich anders verlief die Destillation des Einwirkungsproduktes von Zinkdimethyl auf Äthylquecksilberchlorid. Die Flüssigkeit zeigte keinen konstanten Siedepunkt. Das anfangs nur 10° betragende Intervall (127—137°) vergrößerte sich bei jeder folgenden Destillation, und nach mehrmaligem Fraktionieren war das Produkt völlig in Quecksilberdimethyl und Quecksilberdiäthyl zerfallen. Da ein Gemisch dieser beiden Verbindungen durch einmalige Destillation völlig getrennt werden kann, so hat das Produkt der zweiten Reaktion zunächst nicht aus diesen bestanden. Man muß vielmehr annehmen, daß hier Methylquecksilberäthyl vorlag, das in der Hitze langsam in die Diäthyl- und Dimethylverbindungen zerfiel. Frankland hat aus dem Unterschied im Verlauf der beiden Reaktionen keine Folgerungen gezogen. Er erklärt sich ohne weiteres aus unseren weiter unten beschriebenen Versuchen.

Offenbar sind die gemischten Quecksilberdialkyle sehr empfindlich gegen höhere Temperaturen, eine Eigenschaft, die auch durch Einführung aromatischer Gruppen nicht herabgemindert wird. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein äquimolekulares Gemenge von Phenyl- und Naphthylbromid in siedendem Xylol erhielten wir nur die Diphenyl- und Dinaphthyl-Verbindungen, offenbar weil die Temperatur noch viel zu hoch war. So kommt nur ein Weg in

Frage, der das Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur gestattet, nämlich die Einwirkung eines Alkylmagnesiumhalogenids auf ein Alkylquecksilberhalogenid mit anderer Alkylgruppe. Wir haben früher gezeigt, daß die von Pfeiffer und Truskier angegebene Darstellung des Quecksilberdiphenyls aus Phenylmagnesiumbromid und Quecksilberchlorid in zwei Phasen verläuft. Zunächst bildet sich in glatter Umsetzung Phenylquecksilberbromid, $C_6H_5.MgBr + HgCl_2 = C_6H_5.HgBr + HgBrCl$. Das zweite Bromatom wird viel schwerer durch Phenyl ersetzt, so daß ein Überschuß der Magnesiumverbindung angewandt werden muß. Dasselbe gilt natürlich, wenn zur Darstellung einer gemischten Verbindung eine andere Gruppe eingeführt werden soll. Bei den Versuchen in dieser Richtung beobachteten wir sehr bald, daß die Affinität der verschiedenen Alkyle zum Quecksilber große Unterschiede aufweist, so daß es möglich ist, eine Alkylgruppe durch die andere zu verdrängen. So entsteht z. B. aus Phenylquecksilberbromid und überschüssigem Benzylmagnesiumbromid als einziges Produkt das Quecksilberdibenzyl. Die verschiedene Affinität der Alkyle zum Quecksilber zeigte nun den Weg, der zur Darstellung der gemischten Quecksilberdialkyle führte. Man mußte von vornherein von einem Alkylquecksilberhalogenid ausgehen, dessen Kohlenwasserstoffrest größere Affinität zum Quecksilber besitzt als der an zweiter Stelle einzuführende, vorausgesetzt natürlich, daß der Einfluß des Massenwirkungsgesetzes nicht den der Affinität überwiegt.

Es gelang in der Tat, auf diesem Wege die gemischten Quecksilberdialkyle darzustellen, wenn jede Temperaturerhöhung peinlichst vermieden wurde. Die Bildung von Quecksilberdibenzyl aus Benzylmagnesiumchlorid und Phenylquecksilberbromid beweist, daß die Benzylgruppe größere Affinität zum Quecksilber besitzt als die Phenylgruppe. Dementsprechend ergibt die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzylquecksilberbromid in glatter Weise Benzylquecksilberphenyl. Es zeigte sich ferner, daß die Äthylgruppe eine größere Affinität zum Quecksilber besitzt als die Phenylgruppe, dagegen eine kleinere als die Benzylgruppe. Demgemäß erhielten wir aus Phenylmagnesiumbromid und Äthylquecksilberchlorid das Äthylquecksilberphenyl und aus Äthylmagnesiumbromid und Benzylquecksilberchlorid das Benzylquecksilberäthyl.

Eine Vertauschung der organischen Reste in beiden Metallverbindungen hatte in keinem Falle die Bildung eines gemischten Quecksilberdialkyls zur Folge, vielmehr entstand aus Äthylmagnesiumbromid und Phenylquecksilberbromid nur Quecksilberdiäthyl und aus Benzylmagnesiumbromid und Äthylquecksilberbromid nur Quecksilberdibenzyl.

Die organischen Radikale lassen sich also nach ihrer Neigung, in direkte Bindung mit Quecksilber zu treten, in einer Reihe ordnen. Die Affinität zum Quecksilber steigt vom Phenyl über Äthyl zum Benzyl. Diese Reihenfolge ist lediglich aus der Fähigkeit abgeleitet, sich gegenseitig zu verdrängen. Irgendwelche Schlüsse auf die Beständigkeit der Verbindungen gegen hohe Temperaturen oder andere Reagenzien können aus dem Verhältnis dieser Affinitäten nicht gezogen werden. Dagegen kann man von einer gegenseitigen Verdrängung der organischen Radikale aus ihren Quecksilberverbindungen mit vollem Recht sprechen.

Ein ganz eigentümliches Verhalten zeigen die Radikale *o*-Tolyl und *p*-Tolyl. Es gelingt weder durch Einwirkung von *p*-Tolylmagnesiumbromid auf *o*-Tolylquecksilberbromid, noch von *o*-Tolylmagnesiumbromid auf *p*-Tolylquecksilberbromid das *o*-Tolylquecksilber-*p*-tolyl zu erhalten, vielmehr resultiert stets ein Gemenge von Quecksilber-*o*-ditolyl und Quecksilber-*p*-ditolyl. Dies kann nur so erklärt werden, daß das intermediär in beiden Fällen entstehende *o*-Tolylquecksilber-*p*-tolyl schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort in die stabilen Komponenten auseinanderfällt. Im Gegensatz hierzu ist wieder das Benzylquecksilber-*o*-tolyl ebenso beständig wie die anderen oben erwähnten gemischten Verbindungen.

Die Naphthylgruppe mußte von vornherein ausscheiden, da es, wie an anderer Stelle¹⁾ gezeigt worden ist, unmöglich ist, bei ihrer Gegenwart zu halogenfreien Quecksilberdialkylen zu gelangen. Doch beweist die Bildung von Quecksilberdiäthyl aus Äthylmagnesiumbromid und Naphthylquecksilberbromid, daß das Äthyl größere Affinität zum Quecksilber besitzt als das Naphthyl. Wir haben uns mit diesen Beispielen begnügt, weil das Arbeiten mit den gemischten Quecksilberdialkylen wegen ihrer sehr großen Giftigkeit recht unangenehm ist.

Die gemischten Quecksilberdialkyle haben zwei charakteristische Eigenschaften: sie sind trotz der Anwesenheit aromatischer Gruppen nicht krystallisierbar und zerfallen nach kurzer Zeit unter Bildung der symmetrischen Quecksilberdialkyle. Die erstere dieser Eigentümlichkeiten haben sie mit dem Quecksilberdiäthyl gemein²⁾. Bei der Temperatur der flüssigen Luft erstarren sie zu glasigen amorphen Massen. Da auch die Destillation im Hochvakuum wegen der großen Zersetzlichkeit nicht möglich ist, war es zunächst durchaus zweifelhaft, ob die von uns durch Umfällen aus Alkohol und sorgfältige Befreiung von diesem erhaltenen Öle chemische Individuen darstellen.

¹⁾ G. Grüttner, Dissert. Universität Berlin 1914, S. 49.

²⁾ Löhr, A. 261, 59 [1891].

Beim Fehlen physikalischer Konstanten konnten auch wiederholte scharfstimmende Analysen nicht als Beweis gelten. Die Führung desselben gelang uns durch Heranziehung zweier in der organischen Chemie kaum benutzter Kriterien, nämlich der Krystallisationsgeschwindigkeit und des Krystallisationsvermögens¹⁾. Beide sind Funktionen der Temperatur. Die Krystallisationsgeschwindigkeit ist beim Schmelzpunkt = 0. Sie nimmt dann mit abnehmender Temperatur rasch bis zu einem Maximum zu, bleibt hier über eine längere Strecke konstant, um bei weiter sinkender Temperatur wieder sehr klein zu werden. In diesem letzteren Stadium befindet sich z. B. Glas bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystallisationsgeschwindigkeit des Krystalls in seiner Schmelze kann im Gebiet der Konstanz direkt als charakteristische Funktion der Temperatur angesehen werden. In ähnlicher Weise ist auch die Keimbildung von der Temperatur abhängig, wenngleich hier oft Hemmungen auftreten.

In diesen beiden Eigenschaften sind nun die von uns dargestellten gemischten Quecksilberdialkyle prinzipiell verschieden von einem äquimolekularen Gemenge der Komponenten. Diese Verschiedenheit tritt am auffälligsten zutage bei Benzylquecksilberphenyl und soll hier eingehender besprochen werden.

Erhitzt man gleiche Moleküle Quecksilberdibenzyl und Quecksilberdiphenyl nach innigstem Verreiben, so beginnt bei ca. 80° das Schmelzen des Eutektikums, und die letzten festen Partikel sind bei 95° völlig verschwunden. Beim langsamen Abkühlen treten bei etwa 70° die ersten Keime auf, und bei dieser Temperatur ist die Krystallisationsgeschwindigkeit bereits so groß, daß die Schmelze in wenigen Sekunden erstarrt. Dieses Verhalten wurde bei zahlreichen Versuchen so übereinstimmend beobachtet, daß es für das Gemisch als charakteristisch gelten muß. Auch eine absichtliche Verunreinigung desselben durch Brombenzol, Benzylchlorid, Diphenyl oder Dibenzyl bringt keine wesentlichen Änderungen hervor. Die Krystallisationsfähigkeit von Quecksilberdiphenyl und Quecksilberdibenzyl ist so ausgezeichnet, daß beide Verbindungen sogar aus Brombenzol und Benzylchlorid umkrystallisiert werden können.

Impft man nun den von uns als Benzylquecksilberphenyl angesehenen Körper mit Krystallen von Quecksilberdibenzyl oder Quecksilberdiphenyl, so tritt nicht nur keine Vergrößerung, sondern sogar völlige Auflösung ein, ein Zeichen, daß das Öl nicht identisch sein kann mit den Schmelzen des Gemisches gleicher Temperatur.

¹⁾ Tammann, Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903, 131 ff.

Da nun aber auch nach mehrwöchigem Aufbewahren sämtliche gemischten Quecksilberdialkyle in die symmetrischen Komponenten zerfallen, was im abgeschlossenen Gefäß natürlich ohne Änderung der analytischen Zusammensetzung vor sich geht, so müssen dann diese entstehenden Gemische vollkommen die Eigenschaften eines aus äquimolekularen Mengen der Komponenten zusammengeschmolzenen Gemisches besitzen, insbesondere, aufs neue geschmolzen, nunmehr sofort krystallisieren. Dies ist nun in der Tat der Fall, so daß wohl kaum ein Zweifel obwalten kann, daß die öligen gemischten Quecksilberdialkyle chemische Individuen darstellen.

Für das Benzylquecksilberphenyl kann auch eine weitere auffällige Eigenschaft als Beweis herangezogen werden. Die Verbindung zersetzt sich nämlich bei mehrtägigem Erwärmen auf 80° unter Quecksilberabscheidung. Die Schmelze enthält sodann im wesentlichen Quecksilberdiphenyl. Ein äquimolekulares Gemisch der Komponenten zersetzt sich dagegen auch bei 100° in mehreren Tagen nicht.

Es fragt sich nun, wie man sich den Mechanismus des Zerfalles vorstellen soll; a priori kann man die Annahme ausschließen, daß intermediär freie Kohlenstoff- oder Quecksilbervalenzen auftreten. Man muß vielmehr die Bildung mehrfacher Moleküle annehmen. Stellt man sich z. B. vor, daß wenigstens teilweise eine Assoziation zu einem Molekül $\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix} \text{Hg} \dots \text{Hg} \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix}$ stattgefunden hat, so werden die vier Kohlenwasserstoffreste durch den Gesamtvalenzbetrag der beiden Quecksilberatome gebunden. Augenscheinlich ist nun die stabile Lagerung die, daß zwei Gruppen ihren Platz tauschen, wobei dann eine Spaltung in die symmetrischen Komponenten stattfinden muß. Leider geben, wie schon früher erwähnt¹⁾, die Molekulargewichtsbestimmungen bei organischen Quecksilberverbindungen so regellose Resultate, daß sie zu Beweisen nicht herangezogen werden können.

Experimentelles.

Benzyl-quecksilber-phenyl.

In 32 g Phenylmagnesiumbromid (4 Mol.) in absolutem Äther wurden unter Umschütteln 10.5 g staubfein pulverisiertes, trocknes Benzylquecksilberchlorid portionsweise eingetragen. Unter gelindem Sieden des Äthers erfolgte mühelos Lösung. Nach halbstündigem Stehen — längeres Stehen oder gar Kochen ist unbedingt zu unterlassen, da dadurch das Reaktionsprodukt völlig verändert wird — wurde mit

¹⁾ Hilpert und Grüttner, B. 47, 188 [1914]; J. v. Braun, B. 47, 491 [1914].

1-prozentiger Schwefelsäure zersetzt, der Äther abgetrennt, getrocknet und bei 40° zuletzt im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende, ganz schwach gelbliche Öl wurde zur Entfernung quecksilberfreier Beimengungen im Scheidetrichter zweimal mit dem 5-fachen Volumen kalten, absoluten Alkohols durchgeschüttelt, dann in 200 ccm siedendem absolutem Alkohol unter Umrühren eingegossen, die Lösung sofort filtriert und aus ihr das Öl durch starkes Abkühlen wieder ausgeschieden. Dies wurde noch zweimal wiederholt und endlich das kaum gefärbte Öl im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 35° zur Konstanz gebracht.

Die Verbindung setzte der vollständigen Verbrennung enormen Widerstand entgegen; diese gelang erst bei Anwendung von feuchtem Sauerstoff; bei der Quecksilberbestimmung nach Carius explodierten anfangs sämtliche Rohre in dem Augenblick, wo die Substanz mit der Salpetersäure in Berührung kam. Schließlich wurden die Rohre erst 12 Stunden lang aufrecht stehend auf 100° erhitzt, darauf abgeblasen und dann weitere 12 Stunden in gewöhnlicher Weise auf 200° erhitzt.

0.8110 g Sbst.: 1.2550 g CO₂, 0.2464 g H₂O¹⁾. — 0.8788 g Sbst.: 0.5525 g HgS.

C₁₃H₁₂Hg (368.1). Ber. C 42.32, H 3.26, Hg 54.42.

Gef. » 42.20, » 3.40, » 54.20.

Benzyl-quecksilber-phenyl ist schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, in letzterem in der Wärme leichter; mischbar mit Äther, Petroläther und Benzolhomologen. Quecksilberdibenzyl und Quecksilberdiphenyl lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in erheblichem Maße in ihm auf. Gegen geringe Temperaturerhöhungen ist es sehr empfindlich. Schon bei 80° zerfällt es ziemlich rasch in Quecksilber, Dibenzyl und Quecksilberdiphenyl. Auch bei gewöhnlicher Temperatur tritt langsamer Zerfall in Quecksilberdibenzyl und Quecksilberdiphenyl ein, wodurch das Öl krystallinisch erstarrt. Dies Gemisch kann auf Grund der größeren Löslichkeit des Quecksilberdibenzyls leicht in seine Bestandteile zerlegt werden. Wird die völlig krystallisierte Masse wieder bis zum Schmelzen erhitzt, so erstarrt sie beim Erkalten sofort wieder.

Diese Verbindung gibt wie alle gemischten Quecksilberdialkyle in der Kälte mit neutraler oder schwach saurer Silbernitratlösung sofort einen Niederschlag, der halogenfrei ist und nicht aus metallischem Silber besteht, dieses aber nach kurzem Kochen abscheidet. Diese eigentümliche Erscheinung soll noch weiter untersucht werden.

¹⁾ Vergl. S. Hilpert, B. 46, 951 [1913].

Benzyl-quecksilber-äthyl.

In 25 g Äthylmagnesiumbromid (4 Mol.) in absolutem Äther wurden in beschriebener Weise 15.5 g Benzylquecksilberchlorid eingetragen und das Reaktionsprodukt genau wie oben behandelt. Auf diese Weise wurde das Benzylquecksilberäthyl als völlig farbloses Öl erhalten.

0.7563 g Sbst.: 0.9472 g CO₂, 0.2453 g H₂O, 0.4679 g Hg.

C₉H₁₂Hg (320.1). Ber. C 33.78, H 3.78, Hg 62.50.

Gef. » 34.15, » 3.62, » 61.86.

Löslichkeit und Eigenschaften völlig analog dem Benzylquecksilberphenyl. Nach mehrmonatigem Aufbewahren zerfällt die Verbindung in Quecksilberdiäthyl und Quecksilberdibenzyl, welches auskrystallisiert und nach dem Abpressen leicht rein erhalten werden kann. Durch Erwärmen wieder gelöst, krystallisiert es beim Erkalten sofort wieder aus. Das Gemisch der Zerfallsprodukte kann daher auch hier mit dem ursprünglichen Öl nicht identisch sein.

Äthyl-quecksilber-phenyl.

23 g Phenylmagnesiumbromid (4 Mol.) in absolutem Äther + 9.5 g Äthylquecksilberchlorid; aus dem in genau gleicher Weise behandelten Reaktionsprodukt erhält man das Äthylquecksilberphenyl als völlig farbloses Öl.

0.8470 g Sbst.: 0.9780 g CO₂, 0.2498 g H₂O, 0.5526 g Hg.

C₈H₁₀Hg (306.1). Ber. C 31.36, H 3.30, Hg 65.34.

Gef. » 31.49, » 3.31, » 64.94.

Löslichkeit und Eigenschaften völlig analog dem Benzylquecksilberäthyl. Beim Aufbewahren zerfällt die Verbindung in Quecksilberdiäthyl und Quecksilberdiphenyl, welches auskrystallisiert und nach dem Abpressen leicht rein erhalten wird. Durch Erwärmen wieder gelöst, krystallisiert es beim Erkalten sofort wieder aus.

Benzyl-quecksilber-*o*-tolyl.

Aus 20 g *o*-Tolylmagnesiumbromid + 9.5 g Benzylquecksilberbromid (25 % der berechneten Menge) in einer Ausbeute von 6 g genau wie oben beschrieben erhalten. Fast farbloses Öl.

0.9432 g Sbst.: 1.5102 g CO₂, 0.320 g H₂O, 0.4924 g Hg.

C₁₄H₁₄Hg (382.1). Ber. C 43.97, H 3.69, Hg 52.34.

Gef. » 43.67, » 3.79, » 52.21.

Absorbiert lebhaft Jod unter Bildung von Benzylquecksilberjodid, das aus Benzol in glänzenden bei 117° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

Löslichkeiten völlig analog dem Benzylphenylquecksilber. Benzylquecksilber-*o*-tolyl löst bei gewöhnlicher Temperatur erhebliche Mengen Dibenzylquecksilber, geringere Mengen Di-*o*-tolylquecksilber. Beim starken Abkühlen krystallisieren diese Substanzen in reinem Zustande wieder aus.

Beim mehrwöchigen Aufbewahren erstarrt das Benzyl-*o*-tolyl-quecksilber langsam unter Zerfall in Dibenzylquecksilber und Di-*o*-tolyl-quecksilber. Wird dieses Gemenge aufs neue geschmolzen, so erstarrt es beim Abkühlen in wenigen Minuten völlig. Beim Erwärmen auf 80° zerfällt die Verbindung in einigen Stunden in Dibenzyl, Quecksilber und Di-*o*-tolyl-quecksilber.

Im Anschluß soll noch die Darstellung einiger Verbindungen beschrieben werden, die wir als Ausgangsmaterial benötigten. Sie sind teils noch nicht bekannt, teils auf umständlichem Wege erhalten. Die Darstellung geschah durchweg nach dem von uns¹⁾ angegebenen Verfahren.

Benzyl-quecksilberchlorid²⁾.

Zu 23.8 g Benzylmagnesiumchlorid in 100 g absolutem Äther wurden 46.7 g (1.1 Mol.) staubfein pulverisiertes, trocknes Quecksilberchlorid in Portionen von etwa 2 g langsam zugegeben. Bei Verwendung von Sublimat ist namentlich am Anfang der Reaktion ununterbrochenes kräftiges Schütteln unerlässlich. Überläßt man den Kolben nur wenige Sekunden sich selbst, so backt die Masse am Boden fest und ist kaum wieder zu entfernen.

Es erwies sich als durchaus unzweckmäßig, die Reaktion durch Erhitzen rascher zu Ende führen zu wollen. Selbst auf einem nur 45° heißem Wasserbade backte in kürzester Zeit alles zu einer steinharten Masse zusammen, die nicht wieder ordentlich zerkleinert werden konnte. Erst nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war das Reaktionsprodukt derart umgewandelt, daß es ohne Schwierigkeiten erhitzt werden konnte. Es wurde noch zwei Stunden möglichst lebhaft am Rückflußkühler gekocht, vorsichtig mit Eis und Schwefelsäure zersetzt und der Rückstand genau wie das Phenylquecksilberbromid³⁾ behandelt mit der Einschränkung, daß das zum Auswaschen des überschüssigen Quecksilberchlorids verwendete Wasser nicht über 80° erhitzt wurde, da das noch unreine Reaktionsprodukt sonst leicht schmilzt.

¹⁾ B. 46, 1686 [1913].

²⁾ Pope und Gibson, Soc. 101, 735 [1912]; Paul Wolff, B. 46, 64 [1913].

³⁾ Hilpert und Grüttner, B. 46, 1686 [1913].

Aus gleichen Teilen Xylol und Alkohol krystallisierten weiße, glänzende Blättchen. Ausbeute an reinem Produkt: 43 g = 84 % der Theorie. Schmp. 104° (unkorr.).

0.8452 g Subst.: 0.5988 g HgS. — 0.5543 g Subst.: 0.2285 g AgCl.

C_7H_7HgCl (326.5). Ber. Hg 61.26, Cl 10.87.

Gef. » 61.07, » 10.20.

10 g Alkohol von 99.8 % lösten bei 25° 0.1453 g.

o-Tolyl-quecksilbersalze.

Bromid. 28 g *o*-Tolylmagnesiumbromid in 100 g absolutem Äther + 58 g (1.1 Mol.) Quecksilberbromid. Eine Stunde geschüttelt, zwei Stunden gekocht, über Nacht stehen gelassen. Ausbeute an reinem Produkt 42 g = 78 % der Theorie. Schmp. 168° (unkorr.).

0.6602 g Subst.: 0.4087 g HgS. — 0.5032 g Subst.: 0.2515 g AgBr.

C_7H_7HgBr (371). Ber. Hg 53.98, Br 21.51.

Gef. » 53.36, » 21.75.

Haarfeine Nadelchen aus Xylol oder Alkohol. Sehr leicht löslich in Pyridin und Anilin. Daraus durch Petroläther fällbar. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzolhomologen, Chloroform, Aceton. Leicht löslich in Benzolhomologen in der Wärme. Nicht lichtempfindlich.

Jodid. Aus dem Bromid in Alkohol beim zweistündigen Kochen mit einem geringen Überschuß von Jodkalium in Alkohol. Harte, glänzende Körner und kurze Prismen aus heißem Alkohol. Schmp. 176—177.5° (unkorr.). Ausbeute quantitativ.

0.4243 g Subst.: 0.2344 g HgS. — 0.3400 g Subst.: 0.1920 g HgJ.

C_7H_7HgJ (417.9). Ber. Hg 47.85, J 30.37.

Gef. » 47.60, » 30.52.

Löslichkeiten analog dem Bromid.

Sulfid. Aus der Lösung des Jodids in Pyridin-Äther bei -10° durch Schwefelwasserstoff erhalten als weißes, bald gelbstichig werdendes Pulver. In trockenem Zustande mehrere Tage haltbar, in feuchtem Zustande bald zersetzt unter Schwarzfärbung und Abscheidung von Quecksilbersulfid. Wenig löslich in Pyridin, sonst unlöslich. Erleidet beim Erhitzen völlige Zersetzung.

0.6940 g Subst.: 0.6448 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}Hg_2S$ (614.2). Ber. S 5.22. Gef. S 5.22.

p-Tolyl-quecksilbersalze¹⁾.

Bromid. Aus 28 g *p*-Tolylmagnesiumbromid + 58 g (1.1 Mol.) Quecksilberbromid in genau derselben Weise wie die *ortho*-Verbindung erhalten. Ausbeute an reinem Produkt: 44 g.

¹⁾ Nach gleicher Methode dargestellt von Pope und Gibson. C. 1912, II, 429.

Feine Nadeln aus Benzol. Schmp. 234—235° (unkorr.) bei raschem Erhitzen. Pope und Gibson geben den Schmp. 228° an. Es verdient erwähnt zu werden, daß auch in anderen Fällen die von Pope und Gibson angegebenen Schmelzpunkte um etwa 6—7° niedriger sind, als die anderer Autoren¹⁾.

Jodid. Aus dem Bromid in Alkohol beim zweistündigen Kochen mit einem geringen Überschuß von Jodkalium in Alkohol. Harte, glänzende Krystalle aus heißem Alkohol.

Schmp. 217° (unkorr.). Ausbeute fast quantitativ.

0.2224 g Sbst.: 0.1226 g HgS. — 0.3845 g Sbst.: 0.2158 g AgJ.

C_7H_7HgJ (417.9). Ber. Hg 47.85, J 30.37.

Gef. » 47.84, » 30.33.

108. Géza Zemplén und Eduard Desiderius László:

Einige neue Derivate der Glucose und der Cellobiose.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der technischen Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 1. Mai 1915.)

Von den Verbindungen der Glucose mit Fettsäuren sind die beiden isomeren Pentaacetylverbindungen längst bekannt, dagegen sind die Derivate der Glucose mit den höheren Fettsäuren wenig untersucht. — Durch Einwirkung konzentrierter Fettsäuren auf Glucose erhielt Berthelot schlecht charakterisierte, amorphe Substanzen. So beschrieb er eine Dibutyryl-glucose und eine Distearyl-glucose²⁾. Die verfeinerte Methodik der Darstellung von Acyl- bzw. Arylderivaten der Zucker, die z. B. Emil Fischer anwandte und ihn auf die Synthese der Körper der Tanninreihe führte, ist geeignet, die Verbindungen der Glucose mit den höheren Fettsäuren ebenfalls darzustellen. Wir nahmen diese Arbeit in Angriff, weil in der Natur ähnliche Körper an stickstoffhaltige Basen gebunden vorkommen. So sind z. B. die Cerebroside ähnliche Derivate der Galaktose. Allerdings sind die Derivate der Galaktose mit höheren Fettsäuren schwer in krystallisierter Form zu gewinnen, deshalb untersuchten wir zunächst die Verbindungen der Glucose mit Isovaleriansäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, um die Eigenschaften derartiger Verbindungen kennen zu lernen. Die Glucose nimmt in Gegenwart von Pyridin in Chloroform unter guter Kühlung aus den Chloriden der entsprechenden Säuren fünf Acylgruppen auf und es

¹⁾ z. B. der des Dibenzylquecksilbers.

²⁾ Berthelot, A. ch. [3] 60, 103.

bilden sich schön krystallisierende Derivate. So erhielten wir ohne besondere Schwierigkeit die β -Pentaisovaleryl-glucose, die β -Pentalauryl-glucose, die β -Pentapalmityl-glucose und die β -Pentastearyl-glucose. Auf ähnlichem Wege sind wir in den Besitz der α -Pentalauryl-glucose und der α -Pentapalmityl-glucose gelangt. Als wir schon diese Arbeit abgeschlossen hatten, fanden wir eine Angabe von Stephenson¹⁾, der vor etwa 2 Jahren bei der Untersuchung der Ester der Palmitinsäure auf ähnlichem Wege eine Pentapalmityl-glucose darstellte. Allerdings war sein Produkt amorph, während unsere α -Verbindung sehr schön krystallisiert und die β -Verbindung mikrokristallinisch ist.

Die Verbindungen der Glucose mit den höheren Fettsäuren sind in Alkohol und in Wasser schwer lösliche Körper, die sich gerade wegen ihrer Schwerlöslichkeit sehr schwer verseifen lassen. In Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff sind die Verbindungen leicht löslich, dagegen schwer in kaltem Aceton. Obschon das Molekulargewicht dieser Körper ziemlich hoch ist, sind die Verbindungen doch größtenteils sehr schön krystallisiert.

Auf ähnlichem Wege versuchten wir die Glucose in Gegenwart von Pyridin mit Chlorkohlensäureester zu kuppeln, und es gelang uns die gut krystallisierende β -Pentacarboäthoxy-glucose und die β -Pentacarbomethoxy-glucose zu gewinnen. Im Gegensatz zu den Verbindungen mit höheren Fettsäuren sind diese Körper in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff schwer löslich.

Die Acetohalogenderivate der Zucker haben schon bisher zur Darstellung sehr mannigfaltiger Produkte geführt. Sie stellen unter anderem die Möglichkeit dar, gemischte Säureradikal-Derivate der Zucker zu gewinnen, indem man die Acetohalogenverbindungen mit den Silbersalzen verschiedener Säuren umsetzt. Da den Acetohalogenderivaten eine β -Konfiguration zukommt, so gehören die so erhaltenen Verbindungen sämtlich zu der β -Reihe. Durch Kochen der Acetobromglucose in Benzollösung mit Silberbenzoat, Silbersalicylat bzw. hippursäurem Silber erhielten wir die gut krystallisierende β -Tetraacetyl-benzoyl-glucose, die β -Tetraacetyl-salicyl-glucose und die β -Tetraacetyl-hippuryl-glucose. Dieselbe Reaktion mit Aceto-bromcellobiose ausgeführt gab uns die β -Heptaacetyl-benzoyl-cellobiose, die β -Heptaacetyl-salicyl-cellobiose und die β -Heptaacetyl-hippuryl-cellobiose.

Bei der Bearbeitung der letzten sechs Verbindungen war uns Hr. Ludwig Materni behilflich, wofür wir ihm herzlich danken.

¹⁾ Majory Stephenson, Biochem. Journ. 7, 429—435 [1913].

Experimenteller Teil.

 β -Pentaisovaleryl-glucose, $C_6H_7O_6(C_5H_9O)_5$.

5.4 g β -Glucose werden mit 1.3 g trockenem Pyridin übergossen, mit 70 ccm Chloroform versetzt, stark abgekühlt, dann in kleinen Portionen mit 19.8 g Isovalerylchlorid in 50 ccm kaltem Chloroform versetzt. Der Zucker geht rasch, nach etwa $\frac{1}{4}$ -stündigem Schütteln, mit carminroter Farbe in Lösung. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit beim Versetzen mit Alkohol keine schwer lösliche Substanz ausscheidet, wird die Lösung unter vermindertem Druck möglichst stark verdampft, der Rückstand mit Alkohol versetzt, wiederum verdampft, wobei ein krystallinischer Rückstand zurückbleibt. Er wird in 40 ccm heißem Alkohol suspendiert; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in schönen, langen, farblosen Nadeln ab. Ausbeute 6.5 g. Zur völligen Reinigung wird aus 30 ccm heißem Alkohol umgelöst, wobei die Substanz in zentimeterlangen, sehr dünnen Nadeln erhalten wird.

Für die Analyse wird unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1930 g Sbst.: 0.4407 g CO_2 , 0.1460 g H_2O .

$C_{31}H_{52}O_{11}$ (600.42). Ber. C 61.96, H 8.73.

Gef. » 62.24, » 8.47.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigäther, in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Wasser. Im Capillarrohr erhitzt, sintert bei 90° und schmilzt bei 92° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0.4469 g Sbst., Gesamtgewicht 12.578, spez. Gewicht 1.45, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um $+0.47^\circ$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +9.1^\circ$ in Chloroform.

 α -Pentalauryl-glucose, $C_6H_7O_6(C_{12}H_{23}O)_5$.

1.8 g trockne, fein gepulverte α -Glucose werden mit 4.4 g Pyridin übergossen, dann 30 ccm Chloroform zugefügt und das mit Kältemischung stark gekühlte Gemisch mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 10.9 g Laurylchlorid in 20 ccm Chloroform in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt. Nach 4-stündigem Schütteln geht der Zucker bis auf Spuren in Lösung. Nach 24-stündigem Stehen wird das Chloroform unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit Alkohol versetzt und abermals unter vermindertem Druck eingedampft, wobei die Substanz erstarrt. Sie wird in 60 ccm heißem Alkohol suspendiert, und beim Abkühlen scheidet sich ein krystalli-

nischer Kuchen ab, der scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Ausbeute 6 g. Man löst in 20 ccm Chloroform, setzt 50 ccm Alkohol zu und läßt das Chloroform langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Nach 24 Stunden scheidet sich die Substanz in (bis 1 cm langen) sehr feinen, farblosen Nadeln aus: 3 g. Die Mutterlauge gibt bei mehrtägigem Stehen eine zweite Krystallisation: 1.5 g.

Für die Analyse wurde unter vermindertem Druck in Acetondampf über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1962 g Sbst.: 0.5237 g CO_2 , 0.1937 g H_2O .

$\text{C}_{66}\text{H}_{122}\text{O}_{11}$ (1091.02). Ber. C 72.60, H 11.27.

Gef. » 72.80, » 11.05.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, heißem Essigäther, heißem Aceton, schwerer in heißem Alkohol, noch schwerer in kaltem Alkohol. Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert sie gegen 48° und schmilzt bei 52° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0.2416 g Sbst. in Chloroform, Gesamtgewicht 11.237 g, spez. Gewicht 1.455, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um $+1.30^\circ$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +40.62^\circ$ in Chloroform.

β -Pentalauryl-glucose, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O})_5$.

Als Ausgangsmaterial dienten 1.8 g β -Glucose und dieselben Substanzen in demselben Gewichtsverhältnis, wie es bei der Bereitung der α -Verbindung angegeben ist. Die Reaktion ist viel rascher, schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde zu Ende geführt, indem der Zucker verschwindet und ein carminrotes Reaktionsgemisch entsteht. Dabei entstehen zwei Flüssigkeitsschichten. Das Chloroform wird unter vermindertem Druck abdestilliert, dann der Rückstand mit Alkohol versetzt, unter vermindertem Druck wieder verdampft, dann der Rückstand in 60 ccm heißem Alkohol suspendiert und 24 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedene krystallinische Substanz wird in 20 ccm Chloroform gelöst und 50 ccm Alkohol zugesetzt. Langsam beginnt die Ausscheidung der Substanz in sternförmig geordneten, feinen, farblosen Nadeln. Ausbeute 6 g.

Für die Analyse wurde unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2714 g Sbst.: 0.7225 g CO_2 , 0.2710 g H_2O .

$\text{C}_{66}\text{H}_{122}\text{O}_{11}$ (1091.02). Ber. C 72.6, H 11.27.

Gef. » 72.6, » 11.17.

Die Verbindung zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die isomere α -Verbindung. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie bei 60° zu sintern und schmilzt bei 66° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform.

0.7241 g Sbst., Gesamtgewicht 11.7237 g, spez. Gew. 1.44, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um + 0.35° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = + 3.9^\circ$ in Chloroform.

α -Pentapalmityl-glucose, $C_6H_7O_6(C_{16}H_{31}O)_5$.

1.65 g α -Glucose werden mit 3.9 g Pyridin und 30 ccm Chloroform übergossen und unter Kühlung mit 13.7 g Palmitylchlorid in 20 ccm Chloroform gelöst, in kleinen Portionen versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich carminrot und nach 8-stündigem Schütteln geht der Zucker vollkommen in Lösung, wobei die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Aus der oberen Schicht scheiden sich nach 2-tägigem Stehen mit bloßem Auge sichtbare, feine, farblose Nadeln ab, die abgesaugt werden (3 g). Die Mutterlauge gibt beim Versetzen mit Alkohol noch 8 g der Verbindung. Aus heißem Lösungsmittel scheidet sich das Produkt nicht deutlich krystallisiert aus, deshalb wird in Chloroform gelöst und mit 2 Volumen Alkohol versetzt. Beim allmählichen Verdunsten des Chloroforms wird die Verbindung in schönen Nadelchen erhalten, die bei 72° sintern und bei 75° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Für die Analyse war unter vermindertem Druck in Acetondampf über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2540 g Sbst.: 0.7011 g CO_2 , 0.2653 g H_2O .

$C_{86}H_{162}O_{11}$ (1371.3). Ber. C 75.25, H 11.91.

Gef. » 75.28, » 11.69.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther, in heißem Aceton und Essigäther, schwer löslich in Alkohol, so gut wie unlöslich in Wasser.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform. 0.1787 g Sbst., Gesamtgewicht 12.0248 g, spez. Gew. 1.47, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um + 0.65° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = + 29.7^\circ$.

Da die Originalarbeit von Stephenson¹⁾ uns nicht zugänglich ist, so können wir sein Präparat nur nach dem Referat des Chemischen Zentralblatts²⁾ beurteilen. Da nichts angegeben ist, so vermuten wir, daß genannter Forscher die α -Glucose als Ausgangsmaterial wählte. Der Körper, den er erhielt, ist amorph und schmilzt rd. 10° niedriger als unsere Verbindung.

β -Pentapalmityl-glucose, $C_6H_7O_6(C_{16}H_{31}O)_5$.

1.65 g feingepulverte β -Glucose werden mit 3.9 g Pyridin und 30 ccm Chloroform übergossen, mit Kältemischung gekühlt und 13.7 g

¹⁾ Majory Stephenson, Biochemical Journal 7, 429—435 [1913].

²⁾ C. 1914, I, 526.

Palmitylechlorid in 20 ccm Chloroform gelöst, in kleinen Anteilen zugesetzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln ist der Zucker verschwunden und es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Nach 3-stündigem Stehen bei niedriger Temperatur (etwa 10°) erstarrt die obere Schicht. Die Reaktionsmasse wird jetzt mit 450 ccm Alkohol zerrieben, auf dem Wasserbade erwärmt und dann 12 Stunden stehen gelassen. Dabei scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag, welcher abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann in 60 ccm heißem Aceton gelöst wird. Bei langsamem Erkalten scheidet sich die Verbindung in Form von farblosen, kugelförmigen Aggregaten, die eine mikrokristallinische Struktur besitzen. Ausbeute 8 g.

Für die Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2608 g Subst.: 0.7181 g CO_2 , 0.2707 g H_2O .

$\text{C}_{86}\text{H}_{162}\text{O}_{11}$ (1371.30). Ber. C 75.25, H 11.91.

Gef. » 75.09, » 11.61.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Petroläther, leicht löslich in heißem Aceton und Essigäther, schwer in den kalten Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol und so gut wie unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Substanz bei 68° und schmilzt bei 72° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform.

1.1844 g Subst., Gesamtgewicht 12.4537 g, spez. Gewicht 1.42, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um $+0.63^{\circ}$ nach rechts, mithin $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4.6^{\circ}$ in Chloroform.

β -Pentastearyl-glucose, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O})_5$.

1.2 g scharf getrocknete Glucose wird mit 16 g trockenem Pyridin gekocht, bis vollständige Lösung eintritt, und nach dem Erkalten mit 70 ccm Chloroform versetzt. Das abgekühlte Gemisch wird langsam mit 35 g Stearylchlorid in 50 ccm Chloroform versetzt. Beim Schütteln verschwindet nach und nach der Zucker und allmählich beginnt die Ausscheidung der neuen Verbindung, die die Reaktionsmasse breiartig erfüllt. Nach 12-stündigem Schütteln wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, und dann mit Alkohol verrieben, wobei die Substanz hart krystallinisch wird und sich leicht absaugen läßt. Die erste Mutterlauge scheidet beim Versetzen mit Alkohol und längerem Stehen noch 5 g der Verbindung aus. Das Produkt wird in 150 ccm heißem Aceton gelöst und langsam erkalten gelassen. Dabei scheiden sich farblose kugelförmige Aggregate, die eine mikrokristallinische Struktur besitzen, ab. Ausbeute im ganzen 22 g.

Für die Analyse wird noch einmal aus heißem Aceton umgelöst und dann über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.1925 g Sbst.: 0.5408 g CO_2 , 0.2080 g H_2O . — 0.2363 g Sbst.: 0.6634 g CO_2 , 0.2553 g H_2O .

$\text{C}_{96}\text{H}_{182}\text{O}_{11}$ (1511.46). Ber. C 76.35, H 12.14.
Gef. » 76.62, 76.57, » 12.06, 12.09.

Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, in warmem Äther und in warmem Petroläther, ist leicht löslich in heißem Aceton und Essigäther, schwer in den kalten Lösungsmitteln, löst sich schwer in Alkohol, noch schwerer in Methylalkohol, und ist so gut wie unlöslich in Wasser. In Pyridin ist die Substanz in der Wärme leicht löslich, in der Kälte schwer löslich. Für ihre Reinigung eignet sich das Umlösen aus heißem Aceton. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Substanz bei 72° und schmilzt vollständig bei 78° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform: 0.7190 g Sbst., Gesamtgewicht 11.6154 g, spez. Gew. 1.43, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um $+1.25^\circ$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +14.12^\circ$.

β -Pentacarbomethoxy-glucose, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{CO}.\text{OCH}_3)_5$.

6.6 g β -Glucose werden mit 15.8 g Pyridin und 100 ccm stark gekühltem Chloroform übergossen und zu dem gut gekühlten Gemisch eine kalte Lösung von 19 g chlorkohlensaurem Methyl in 50 ccm Chloroform in kleinen Portionen unter Schütteln zugegeben. Wird das Reaktionsgemisch weiter auf der Maschine geschüttelt, so geht der Zucker nach etwa 2 Stunden in Lösung. Wird die Flüssigkeit jetzt unter vermindertem Druck verdampft, mit Alkohol versetzt und abermals verdampft, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der, um das Pyridinchlorhydrat zu entfernen, mit kaltem Wasser behandelt wird, wobei die neue Verbindung als schneeweiße, in Wasser schwer lösliche, krystallinische Masse zurückbleibt. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck betrug die Menge des Rohprodukts 7 g. Zur Reinigung wird in 28 ccm Methylalkohol unter Zusatz von 7 ccm Wasser gelöst, wobei sich eine sehr geringe Trübung bildet. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung langsam aus. Nach 24 Stunden war die Menge der ausgeschiedenen Substanz 3.5 g.

Für die Analyse war bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2555 g Sbst.: 0.3842 g CO₂, 0.1034 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₁₆ (470.18). Ber. C 40.83, H 4.72.

Gef. » 41.01, » 4.53.

Die Verbindung bildet farblose Krystalle, die unter dem Mikroskop als rhombenähnliche Platten erscheinen. Im Capillarrohr erhitzt, sintert sie bei 121° und schmilzt zwischen 122 und 123° zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Essigäther, heißem Alkohol, Methylalkohol, schwerer in kaltem Alkohol und in Methylalkohol, sie ist schwer löslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff und fast unlöslich in Wasser.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform. 0.6328 g Sbst., Gesamtgewicht 12.3431 g, spez. Gewicht 1.45, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um 0.13° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +1.35^\circ$ in Chloroform.

β -Pentacarboäthoxy-glucose, C₆H₇O₆(CO·OC₂H₅)₅.

5.4 g β -Glucose werden mit 13 g Pyridin und 100 ccm Chloroform übergossen und unter Kühlung mit Kältemischung mit 18 g chlor Kohlensaurem Äthyl in 50 ccm Chloroform in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt. Nach 1/2-stündigem Schütteln geht der Zucker mit carminroter Farbe in Lösung. Letztere wird unter vermindertem Druck verdampft, mit Alkohol übergossen, wiederum verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, um das Pyridin-chlorhydrat zu entfernen. Dabei erstarrt die neue Verbindung zu einer farblosen krystallinischen Masse. Diese wird in 30 ccm heißem Methylalkohol gelöst. Nach dem Erkalten beginnt nach einigen Stunden die Ausscheidung von großen, farblosen Krystallen. Ausbeute 8.5 g.

Für die Analyse war unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2622 g Sbst.: 0.4500 g CO₂, 0.1367 g H₂O.

C₂₁H₃₂O₁₆ (540.26). Ber. C 46.64, H 5.97.

Gef. » 46.80, » 5.83.

Die Substanz bildet farblose, schief abgeschnittene Säulen oder dicke Platten. Im Capillarrohr erhitzt, sintert sie gegen 100° und schmilzt bei 102° zu einer farblosen Flüssigkeit und ist dann ohne sichtbare Zersetzung bei 200° zu erhitzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther, warmem Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Methylalkohol, schwer löslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, nahezu unlöslich in heißem Wasser. Mit alkoholischer Kalilauge behandelt, wird die Verbindung verseift, jedoch nicht rascher, als z. B. die Pentaacetyl-

glucose. Mit verdünnter Salzsäure gekocht, wird sie langsamer verseift als β -Pentaacetyl-glucose. Diese Eigenschaft hängt vermutlich damit zusammen, daß die Carboäthoxy-Verbindung in heißem Wasser schwerer löslich ist.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform. 0.6903 g Sbst., Gesamtgewicht 13.0211 g, spez. Gewicht 1.45 g, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um $+0.19^{\circ}$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +2.47^{\circ}$ in Chloroform.

β -Tetraacetyl-benzoyl-glucose, $C_6H_7O_6(CO.CH_3)_4(CO.C_6H_5)$.

10 g Aceto-bromglucose werden mit 10 g Silberbenzoat und 60 ccm Benzol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Bromabspaltung ist nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen beendet. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, wobei der Rückstand krystallinisch erstarrt. Einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol genügt zur Reinigung. Ausbeute 85% der Theorie.

Für die Analyse war unter vermindertem Druck in Alkoholdampf über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1350 g g Sbst.: 0.2768 g CO_2 , 0.0675 g H_2O .

$C_{21}H_{24}O_{11}$ (452.19). Ber. C 55.73, H 5.35.

Gef. » 55.92, » 5.60.

Die Substanz bildet farblose, glänzende Prismen. Im Capillarrohr erhitzt, sintert bei 143° und schmilzt bei 146° zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Chloroform und in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform. 0.2544 g Sbst., Gesamtgewicht 12.650 g, spez. Gewicht 1.45, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um -0.82° nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -28.1^{\circ}$ in Chloroform.

β -Tetraacetyl-salicyl-glucose, $C_6H_7O_6(CO.CH_3)_4(CO.C_6H_4.OH)$.

5 g Aceto-bromglucose werden mit 6 g salicylsaurem Silber und 50 ccm Benzol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand aus heißem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Ausbeute 1.2 g.

Für die Analyse war unter vermindertem Druck in Alkoholdampf über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1472 g Sbst.: 0.2900 g CO_2 , 0.0683 g H_2O .

$C_{21}H_{24}O_{12}$ (468.19). Ber. C 53.82, H 5.17.

Gef. » 53.73, » 5.19.

Die Verbindung bildet farblose Prismen, die im Capillarrohr erhitzt bei 184° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Wasser.

Wird die Substanz mit wenig Alkohol und einigen Tropfen einer starken Kalilauge übergossen, bis zum Eintritt der Verseifung erwärmt, dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit wenig Eisenchloridlösung versetzt, so erscheint bei tropfenweisem Zusetzen von verdünnter Kalilauge sehr deutlich die violette Farbenreaktion der Salicylsäure.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform. 0.2540 g Subst., Gesamtgewicht 11.4989 g, spez. Gewicht 1.45, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um -1.39° nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -43.4^{\circ}$ in Chloroform.

β -Tetraacetyl-hippuryl-glucose,
 $C_6H_7O_6(CO.CH_3)_4(CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).$

10 g Aceto-bromglucose werden mit 12 g hippursäurem Silber und 60 ccm Benzol 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand in 10 ccm heißem Aceton gelöst. Wird diese Lösung nach dem Erkalten bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheiden sich allmählich farblose Nadelchen der Verbindung ab. Ausbeute 2.5 g. Diese lösen sich leicht in Chloroform, warmem Aceton, heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Wasser. Im Capillarrohr erhitzt, sinter die Substanz bei 191° und schmilzt bei 193—194° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

Für die Analyse wurde unter vermindertem Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2087 g Subst. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 4.3 ccm $1/10$ n-Ammoniak.

$C_{23}H_{27}O_{12}N$ (509.23). Ber. N 2.75. Gef. N 2.88.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform.

0.2856 g Subst., Gesamtgewicht 12.726 g, spez. Gew. 1.47, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um $+0.12^{\circ}$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +3.64^{\circ}$.

β -Heptaacetyl-benzoyl-cellobiose,
 $C_{12}H_{14}O_{11}(CO.CH_3)_7(CO.C_6H_5).$

1 Tl. Aceto-bromcellobiose wird mit 1 Tl. Silberbenzoat und 10 Volumen Benzol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 85 % der Theorie.

Für die Analyse war bei 100° unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1710 g Subst.: 0.3345 g CO_2 , 0.0867 g H_2O .

$C_{23}H_{40}O_{19}$ (740.32). Ber. C 53.49, H 5.44.
 Gef. » 53.35, » 5.67.

Die Verbindung krystallisiert in schönen, farblosen, dünnen Nadeln, die bei 205° sintern und bei 210° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Aceton, heißem Benzol, heißem Essigäther, weniger in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Äther, nahezu unlöslich in Petroläther und in heißem Wasser.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform.

0.5626 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 12.5041 g, spez. Gewicht 1.45, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um -1.99° nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -30.5^\circ$ in Chloroform.

β-Heptaacetyl-salicyl-cellobiose,



15 g Aceto-bromcellobiose werden mit 12 g salicylsaurem Silber und 150 ccm Benzol 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Da der Rückstand direkt keine Neigung zur Krystallisation zeigt, wird er in 30 ccm heißem Aceton gelöst und in der Wärme warmes Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Bald beginnt die Ausscheidung der feinen Nadelchen der neuen Verbindung. Zur vollständigen Reinigung genügt dann einmaliges Umlösen aus heißem Methylalkohol. Ausbeute 5.5 g.

Für die Analyse war bei 100° unter vermindertem Druck über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1322 g Sbst.: 0.2544 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

C₃₃H₄₀O₂₀ (756.32). Ber. C 52.36, H 5.33.

Gef. » 52.49, » 5.60.

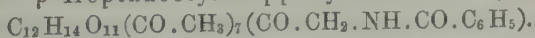
Die Verbindung krystallisiert in farblosen, kleinen Nadelchen, die im Capillarrohr erhitzt zwischen 221° und 223° schmelzen. Sie löst sich leicht in Chloroform, Aceton, schwerer in Äther, Essigäther, kaltem Alkohol und Methylalkohol, noch schwerer in Wasser.

Nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge tritt unter den Bedingungen, die bei der Tetraacetyl-salicyl-glucose angegeben sind, deutlich die Salicylsäurereaktion auf.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0.4110 g Sbst., Gesamtgewicht 12.256 g, spez. Gew. 1.47, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um -2.14° nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -43.43^\circ$.

β-Heptaacetyl-hippuryl-cellobiose,



15 g Aceto-bromcellobiose werden mit 10 g hippursurem Silber und 150 ccm Benzol 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und das

Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wird in heißem Aceton gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach allmählicher Verdunstung des Acetons scheiden sich im Laufe einiger Tage mehrere millimeterlange, farblose Nadeln der Verbindung ab. Diese werden abgesaugt und können jetzt ohne Schwierigkeit aus heißem Methylalkohol umkristallisiert werden. Ausbeute 5 g.

Für die Analyse war bei 100° unter vermindertem Druck über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1726 g Sbst. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 2.25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Ammoniak.

$C_{35}H_{43}O_{20}N$ (809.35). Ber. N 1.73. Gef. N 1.82.

Die Verbindung krystallisiert in farblosen, feinen Nadeln. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert sie bei 182° und schmilzt zu einer hellgelben Flüssigkeit unter geringer Zersetzung bei 186°. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther, schwerer in Äther, Petroläther, kaltem Alkohol, Methylalkohol, so gut wie unlöslich in Wasser.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0.5061 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 12.4955 g, spez. Gewicht 1.46°, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um -0.89° nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -15.04^\circ$ in Chloroform.

109. Amé Pictet und Maurice Bouvier:

Über die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Vakuumteers.

(Eingegangen am 1. Mai 1915.)

Mit dem Namen Vakuumteer ist von uns das flüssige Produkt bezeichnet worden, welches durch Destillation der Steinkohle unter vermindertem Druck und bei einer 450° nicht übersteigenden Temperatur erhältlich ist. Wie wir in unserer ersten Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ angegeben haben, besteht der aus der Steinkohle von Montrambert (Loire) gewonnene Vakuumteer aus ca. 95 % Kohlenwasserstoffen und 5 % anderer Verbindungen (hauptsächlich Alkoholen und Basen). Nach Entfernung der letzteren durch Schütteln mit verdünnter Säure und Kochen mit Natrium enthält das zurückbleibende Öl ungefähr gleiche Teile gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Von den gesättigten wurden bereits zwei von uns isoliert,

¹⁾ B. 46, 3342 [1913]

welche den Formeln $C_{10}H_{20}$ und $C_{11}H_{22}$ entsprachen; sie erwiesen sich als identisch mit zwei von Mabery im canadischen Petroleum aufgefundenen Kohlenwasserstoffen. Ferner wurde wahrscheinlich gemacht, daß der Körper $C_{10}H_{20}$ 1.2.4.5-Tetramethyl-cyclohexan ist.

Die Untersuchung der gesättigten Kohlenwasserstoffe des Vakuumteers haben wir weiter geführt; vorliegende Mitteilung hat zum Zweck, unsere ersten Angaben über sie zu vervollständigen.

Zur Trennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe von den ungesättigten behandelten wir anfangs ihr Gemisch mit schwach rauchender Schwefelsäure, welche nur die letzteren auflöst. Diese Methode liefert zwar die gesättigten Kohlenwasserstoffe sofort absolut rein, hat aber den großen Nachteil, daß die ungesättigten dabei zum größten Teil verloren gehen, indem man sie nur schwierig und unvollständig aus ihren sulfurierten Verbindungen wiedergewinnen kann. Deswegen haben wir später die Trennung auf eine andere Weise zu bewerkstelligen gesucht, und zwar nach dem Verfahren von Edeleanu, welches bekanntlich bei der technischen Verarbeitung des Steinöls angewandt wird und darin besteht, daß man das Rohöl mit flüssigem Schwefeldioxyd schüttelt. Dabei werden alle aromatischen und ungesättigten Verbindungen ohne Veränderung gelöst, während die gesättigten sich als überschwimmende Schicht abscheiden; einfaches Abddestillieren des Schwefeldioxyds liefert die ersteren zurück.

Dieses Verfahren haben wir, und zwar mit dem besten Erfolge, beim Vakuumteer angewandt. Die so gewonnenen gesättigten Kohlenwasserstoffe¹⁾ waren rein und gaben bei darauf folgender Behandlung mit rauchender Schwefelsäure nur noch minimale Quantitäten Substanz ab. Sie wurden über Natrium rektifiziert und in Vigreuxschen Kolben mehrmals, schließlich von 2 zu 2°, unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Wir sonderten folgende Hauptfraktionen ab:

135—137°, 160—161°, 172—174°, 189—191°, 211—213°
und 227—229°.

Alle diese Fraktionen zeigten bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung, der allgemeinen Formel C_nH_{2n} entsprechend. Das Molekulargewicht der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe wurde kryoskopisch bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß sie eine homologe Reihe:

C_9H_{18} , $C_{10}H_{20}$, $C_{11}H_{22}$, $C_{12}H_{24}$ und $C_{13}H_{26}$

bilden. Da sie sich gegen Brom, Permanganat, rauchende Schwefelsäure, Salpetersäure als gesättigt verhalten, so sind sie als Cycloane,

1) Über die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wird später berichtet werden.

und wahrscheinlich als Homologe des Cyclohexans zu betrachten. Indessen gelang uns die vollständige Feststellung ihrer Konstitution nur bei den ersten zwei Gliedern der Reihe, welche als Hexahydro-mesitylen und Hexahydro-duröl identifiziert wurden.

Unter Atmosphärendruck konnte das Kohlenwasserstoffgemisch nur bis 240° destilliert werden; oberhalb dieser Temperatur findet Zersetzung statt. Die Destillation wurde aber im Vakuum (15 mm) weiter geführt und lieferte noch eine bedeutende Menge eines dickflüssigen, gelb bis braun gefärbten Öles. Entgegen unserer früheren Angabe, schieden diesmal diese höheren Fraktionen beim längeren Stehen nadelförmige Krystalle ab. Diese, aus Aceton umkrystallisiert, schmelzen bei 62—63° und besitzen die Formel $C_{30}H_{60}$; dieser feste Kohlenwasserstoff gehört somit derselben Reihe an, wie die vorigen.

Die Eigenschaften der im Vakuumteer neu aufgefundenen Bestandteile wurden ebenfalls mit denen verglichen, die Mabery für die von ihm aus amerikanischen Steinölen isolierten Kohlenwasserstoffen angibt. Hier, wie bei den in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Körpern $C_{10}H_{20}$ und $C_{11}H_{22}$, stellte sich wieder vollkommene Übereinstimmung heraus. Somit tritt die weitgehende chemische Analogie des Vakuumteers mit gewissen Steinölen, besonders dem canadischen, von neuem hervor.

Im Folgenden geben wir die Eigenschaften der einzelnen neuen Kohlenwasserstoffe an.

Fraktion 135—137°.

Hexahydro-mesitylen, C_9H_{18} .

0.1080 g Sbst.: 0.3375 g CO_2 , 0.1443 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 85.23, » 14.85.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol.

0.1402 g Sbst.: 3.17 g Benzol, 1.77° Erniedrigung.

C_9H_{18} . Ber. Mol.-Gew. 126. Gef. Mol.-Gew. 125.

Dichte $^{20}_4 = 0.7590$, $n^{20}_D = 1.4212$.

Molekularrefraktion: C_9H_{18} . Ber. 41.42. Gef. 42.11.

Aus kalifornischem Petroleum isolierte Mabery¹⁾ einen Kohlenwasserstoff C_9H_{18} vom Sdp. 135° und spez. Gew. 0.7591. Durch Erwärmen desselben mit Salpetersäure erhielt er gelbe, bei 85° schmelzende Nadeln, die er mit Dinitro-mesitylen identifizierte. Unser Kohlenwasserstoff, der gleichen Behandlung unterworfen, lieferte

¹⁾ Am. Soc. 25, 259 [1901].

uns dasselbe Nitroderivat. Die beiden Kohlenwasserstoffe sind demnach identisch und als Hexahydro-mesitylen aufzufassen¹⁾.

Fraktion 160—161° ($C_{10}H_{20}$).

0.1862 g Sbst.: 0.5847 g CO_2 , 0.2464 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 85.64, » 14.70.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol.

0.1902 g Sbst.: 3.53 g Benzol, 1.88° Erniedrigung.

$C_{10}H_{20}$. Ber. Mol.-Gew. 140. Gef. Mol.-Gew. 141.

Dichte $\frac{20}{4} = 0.7680$, $n_D^{20} = 1.4272$.

Molekularrefraktion: $C_{10}H_{20}$. Ber. 46.03. Gef. 46.80.

Dieser Körper ist mit dem in unserer ersten Mitteilung beschriebenen, bei 172—174° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ isomer.

Im kalifornischen Petroleum sind von Mabery zwei Kohlenwasserstoffe derselben Formel aufgefunden worden; der eine²⁾ besitzt den Sdp. 160—162° und die Dichte 0.7745, der zweite³⁾ siedet bei 158—160° und hat eine Dichte von 0.7742°. Sie sind wahrscheinlich unter sich identisch; ob sie mit unserem Kohlenwasserstoff es auch sind, muß bei Mangel an anderen Angaben dahingestellt werden.

Fraktion 211—213° ($C_{12}H_{24}$).

0.2059 g Sbst.: 0.6448 g CO_2 , 0.2676 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 85.41, » 14.54.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol.

0.2943 g Sbst.: 8.72 g Benzol, 1.01° Erniedrigung.

$C_{12}H_{24}$. Ber. Mol.-Gew. 168. Gef. Mol.-Gew. 167.

Dichte $\frac{21}{4} = 0.7862$, $n_D^{21} = 1.4293$.

Molekularrefraktion: $C_{12}H_{24}$. Ber. 55.23. Gef. 55.12.

Im canadischen Petroleum befindet sich nach Mabery⁴⁾ ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{24}$ vom Sdp. 212—214°, $D^{20} = 0.7857$ und $n_D = 1.4289$. Mit ihm ist der unsere offenbar identisch.

¹⁾ Hexahydro-mesitylen ist von verschiedenen Forschern durch Hydrierung des Mesitylens dargestellt worden. Die so erhaltenen Produkte zeigen denselben Siedepunkt, wie unser Kohlenwasserstoff. Ihre Dichten sind aber durchweg höher gefunden worden; sie schwanken zwischen 0.7744 und 0.7884. Vielleicht handelt es sich hier um zwei Stereoisomere resp. deren Gemisch.

²⁾ Am. Soc. 25, 267 [1901].

³⁾ Am. Soc. 25, 276 [1901].

⁴⁾ Am. Soc. 19, 470 [1897].

Fraktion 227—229° ($C_{13}H_{26}$).

0.2091 g Sbst.: 0.6595 g CO_2 , 0.2731 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 86.02, » 14.61.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol.

0.2086 g Sbst.: 6.37 g Benzol, 0.89° Erniedrigung.

$C_{13}H_{26}$. Ber. Mol.-Gew. 182. Gef. Mol.-Gew. 184.

Dichte $^{20}_4 = 0.7953$, $n^{20}_D = 1.4379$.

Molekularrefraktion: $C_{13}H_{26}$. Ber. 59.84. Gef. 60.02.

Die Fraktion 228—230° des Petroleums von Canada enthält nach Mabery¹⁾ einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{26}$ von $D^{20} = 0.7979$ und $n_D = 1.444$.

Der feste Kohlenwasserstoff.

Wie oben erwähnt, schieden alle Fraktionen unseres Destillats von 200 bis 285° (unter 15 mm Druck) nadelförmige Krystalle aus. Um diese zu isolieren, zeigte es sich am zweckmäßigsten, die halbfesten Massen bei Wasserbadtemperatur in möglichst wenig Aceton zu lösen und die Lösungen auf 0° abzukühlen. Die so wieder abgeschiedenen Krystalle werden in der Kälte abfiltriert, mit Aceton ausgewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Sie schmelzen dann bei 59—61°.

Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz im Vakuum noch einmal rektifiziert. Unter 15 mm Druck geht sie zwischen 265° und 280° über, erleidet aber dabei eine teilweise Zersetzung. Erst bei einem Druck von 0.5 mm (Quecksilberpumpe) ist sie unverändert flüchtig und gelang es uns, daraus eine einheitliche Hauptfraktion vom Sdp. 218° zu erhalten. Sie erstarrt sofort zu einer amorphen, blendend weißen, paraffinartigen Masse. Durch einmalige Krystallisation aus Aceton erhielten wir flache, perlmutterglänzende Nadeln, die bei 62—63° schmolzen. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Aceton erhöhte sich dieser Schmelzpunkt nicht.

Der Körper ist in Alkohol, Äther und Aceton in der Kälte wenig, beim Erwärmen leicht löslich. Von kaltem Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff wird er etwas leichter aufgenommen. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig.

Seine Dichte beträgt:

in festem Zustande (bei 25°)	0.9128
in geschmolzenem Zustande (bei 65°)	0.7931
(bei 100°)	0.7620

¹⁾ Am. Soc. 33, 264 [1905].

Die Analyse (siehe weiter unten) führte zur Formel C_nH_{2n} . Die Molekulargewichtsbestimmung durch Kryoskopie in Benzol ergab:

0.1102 g Subst., 11.74 g Benzol, 0.115° Erniedrigung.

Mol.-Gew. $C_{29}H_{58}$. Ber. 406. $C_{30}H_{60}$. Ber. 420. Gef. 408.

Von Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung wird der Körper in der Kälte nicht angegriffen; ebenso wenig beim Kochen mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure. Brom wirkt erst bei ca. 250° ein unter Bildung von Bromwasserstoff. Bei direktem Sonnenlicht findet aber Substitution (in Tetrachlorkohlenstofflösung) bereits bei Wasserbadtemperatur statt. Man erhält ein hellgelbes Öl von $D_4^{20} = 1.212$, welches wir aber zur Analyse nicht vollständig reinigen konnten, da es sich bei der Destillation auch unter 0.5 mm Druck unter Bildung von Bromwasserstoff und Hinterlassung einer kohligen Masse zersetzt. Nach der Menge des verbrauchten Broms zu urteilen, scheint hier ein Dibromderivat vorzuliegen.

Nach diesen Ergebnissen ist der Körper gesättigt und gehört derselben homologen Reihe an, wie die oben beschriebenen flüssigen Kohlenwasserstoffe¹⁾.

Nach Isolierung dieses festen Bestandteils des Vakuumteers lag es nahe, hier auch zu untersuchen, ob es in andern natürlichen oder künstlichen Produkten aufzufinden wäre. Zu diesem Zwecke wurde in erster Linie das Produkt untersucht, welches Pictet und Ramsayer²⁾ durch Extrahieren der Steinkohle mit siedendem Benzol erhielten. In der Tat gelang es uns, aus den höher siedenden, zur Untersuchung noch nicht gelangten Fraktionen dieses Extraktes, durch Behandlung mit kaltem Aceton einen festen Körper abzuscheiden, welcher in der oben beschriebenen Weise gereinigt sich mit dem Kohlenwasserstoff aus Vakuumteer als identisch erwies. Zusammensetzung (siehe unten), Dichte (0.913), Schmelzpunkt (62–63°, Mischprobe 62–63°) und sonstige Eigenschaften stimmten vollständig überein. Dieses Ergebnis scheint uns wichtig zu sein, indem es zeigt, daß der betreffende Kohlenwasserstoff in der Kohle als solcher präexistiert und nicht erst bei der Vakuumdestillation durch pyrogene Kondensation entsteht.

¹⁾ Durch Vakuumdestillation einer englischen bituminösen Kohle haben neuerdings Jones und Wheeler (Soc. 105, 150 [1914]) einen festen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 52.5–54° erhalten, dem sie die Formel $C_{26}H_{54}$ oder $C_{26}H_{56}$ geben.

²⁾ B. 44, 2486 [1911]. Das genauere Studium dieses Extraktionsprodukts ist bereits in Angriff genommen worden; wir hoffen, darüber bald berichten zu können.

In zweiter Linie handelte es sich darum, zu erkennen, ob dieser feste Bestandteil der Kohle sich, wie die flüssigen Kohlenwasserstoffe, auch in gewissen Steinölen (resp. in dem daraus gewonnenen Paraffin) vorfinden ließe. In Betreff der festen Bestandteile der amerikanischen Steinöle scheint Mabery¹⁾ bloß die von Pennsylvanien untersucht zu haben, aus denen er verschiedene Glieder der Reihe C_nH_{2n+2} isolierte. Irgend welche Angaben dieses Forschers über die festen Bestandteile der Petroleumsorten von Canada oder Kalifornien (welche durch die überwiegende Gegenwart der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} charakterisiert sind) konnten wir wenigstens in der Literatur nicht finden. Es war leider nicht möglich, uns Proben dieser letzteren Sorten zu verschaffen und die Vergleichung selbst auszuführen. Wir begnügten uns deshalb vorläufig, ein Paraffin aus galizischem Steinöl in dieser Hinsicht zu untersuchen. Durch Behandlung mit Aceton und Fraktionieren unter 0.5 mm Druck konnten wir daraus eine bedeutende Menge der Fraktion 218° abscheiden und daraus dieselben Nadeln vom Schmp. 62—63° leicht gewinnen. Nach Vermischen mit dem Kohlenwasserstoff aus Kohle erlitt dieser Schmelzpunkt keine Erniedrigung. Dieselbe Übereinstimmung fanden wir in der Zusammensetzung, Dichte, Löslichkeitsverhältnissen und chemischen Verhalten. Somit wird für den festen Kohlenwasserstoff wie für die übrigen flüssigen das gemeinsame Vorkommen in der Steinkohle und im rohen Petroleum bewiesen.

Auch in einem Schmieröle aus galizischem Petroleum konnten wir kleine Mengen desselben Kohlenwasserstoffs nachweisen.

Endlich begegneten wir ihn noch in anderer unerwarteter Weise. Unter den festen Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n} sind in der Literatur nur zwei aufgezeichnet, nämlich das Ceroten, welches Brodie²⁾ vor geraumer Zeit bei der trocknen Destillation des chinesischen Wachses bekam, und das Melen, welches derselbe Forscher³⁾ durch gleiche Behandlung des europäischen Bienenwachses erhielt. Das Ceroten schmilzt bei 57—58° und besitzt die Formel $C_{27}H_{54}$; es ist also von unserem Kohlenwasserstoff verschieden. Anders verhält es sich aber mit dem Melen. Es zeigt den Schmp. 62°; seine Formel, die Brodie aus derjenigen des entsprechenden Alkohols, $C_{30}H_{62}O$, ableitete, ist $C_{30}H_{60}$; diese Formel stimmt mit der von uns kryoskopisch bestimmten Molekulargröße unseres Kohlenwasserstoffs ziemlich gut überein. Zwar betrachtet es Brodie, seiner empirischen Formel nach, als ein Homologes des Äthylens, gibt jedoch keinen experimentellen Beweis dafür, daß es ungesättigt sein sollte. Es lag

¹⁾ Am. Soc. 33, 278 [1905].

²⁾ A. 67, 210 [1848]. ³⁾ A. 71, 156 [1849].

also nahe, auf eine eventuelle Identität unseres Kohlenwasserstoffs mit dem Melen zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurde Bienenwachs nach den Angaben von Brodie behandelt¹⁾, das entstandene Melen in der oben geschilderten Weise gereinigt und mit den Kohlenwasserstoffen anderer Herkunft verglichen. Hier wurde wieder die vollständigste Übereinstimmung in allen Eigenschaften konstatiert. Im besonderen schmolzen alle Gemische der verschiedenen Proben konstant bei 62—63°.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß derselbe feste und gesättigte Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{60}$ sich zugleich in der Steinkohle von Montrambert

in dem daraus gewonnenen Vakuumteer,

im galizischen Petroleum

und im Destillationsprodukt des Bienenwachses

vorfindet. Wir behalten für ihn den Namen Melen trotz seiner unrichtigen Endung bei.

Analysen des Melens verschiedener Herkunft.

I. (aus Vakuumteer) 0.1092 g Sbst.: 0.3412 g CO_2 , 0.1420 g H_2O .

II. (aus Steinkohle) 0.1526 » » 0.4780 » » 0.2015 » »

III. (aus Petroleum) 0.1531 » » 0.4793 » » 0.2010 » »

IV. (aus Bienenwachs) 0.1060 » » 0.3330 » » 0.1338 » »

$C_{30}H_{60}$. Ber. C 85.62.

Gef. » I. 85.21, II. 85.43, III. 85.38, IV. 85.68.

Ber. H 14.38.

Gef. » I. 14.55, II. 14.78, III. 14.69, IV. 14.12.

Zum Schluß seien die Haupteigenschaften der aus dem Vakuumteer von Montrambert bisher isolierten gesättigten Kohlenwasserstoffe nochmals tabellarisch zusammengestellt:

Formel und Konstitution	Siedepunkt (730 mm)	Dichte	Existiert auch im Petroleum von
C_9H_{18} (Hexahydro-mesitylen)	135—137°	0.7590	Kalifornien
$C_{10}H_{20}$	160—161°	0.7680	—
$C_{10}H_{20}$ (Hexahydro-duro)	172—174°	0.7765	Canada
$C_{11}H_{22}$	189—191°	0.7838	Canada
$C_{12}H_{24}$	211—213°	0.7862	Canada
$C_{13}H_{26}$	227—229°	0.7953	Canada
$C_{30}H_{60}$ (Melen).	Sdp. 218° (0.5 mm)	0.9128	Galizien

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Reindarstellung und Analyse des Melens wurden von Dr. H. Berlin ausgeführt.

110. H. Pauly: Zur Konstitution der Phenolaldehyd-Salze.

(Eingegangen am 11. Mai 1915.)

Im letzten Hefte dieser Berichte berührt Hr. Hantzsch¹⁾ im Anschlusse an seine Untersuchungen über die farbigen und farblosen Modifikationen der Succinylo-bernsteinsäure-Derivate erneut die Frage, ob die Salze von Phenolaldehyden anders konstituiert sind, als die freien Säuren; er wendet sich gegen den von mir²⁾ aufgestellten Satz, daß bei diesen die Umlagerungsregel von Hantzsch nicht aufrecht zu erhalten ist, daß also die farbigen Salze Abkömmlinge der normalen Form der Phenolaldehyde sind. Er meint, ich habe übersehen, daß er die Existenz von farblosen und gelben Salzen aus Salicylaldehyd nachgewiesen habe.

In Wirklichkeit waren mir aber seine Feststellungen damals wohlbekannt, sie schienen mir nur nicht geeignet, die gleichen Schlüsse daraus zu ziehen, wie Hantzsch, und meine auf Grund eigener Beobachtungen gewonnene Ansicht zugunsten seiner Desmotropie-Regel aufzugeben.

Nach dem ganzen Zusammenhang, in dem die Bemerkung fällt, könnte der unbefangene Leser leicht meinen, es sei gelungen, ähnlich wie vom Succinylo-bernsteinsäureester, zwei deutlich verschiedene Formen der nämlichen Salicylaldehyd-Salze, je eine weiße und eine gelbe, zu isolieren. Wenn das der Fall gewesen wäre, hätte ich die Ansichten von Hantzsch gern zu den meinigen gemacht. Tatsächlich ist aber nichts weiter dargestellt worden, als zwei saure Salze vom Typus $C_7H_6O_2$, $C_7H_5O_2K(Na)$ und ein neutrales Ammoniumsalz, $C_7H_6O_2, NH_3$, die im Gegensatze zu den bekannten neutralen gelben Alkalisalzen des Salicylaldehyds farblos sind.

Hierzu möchte ich mir folgende Bemerkungen erlauben:

Die Bildung farbloser Salze mit Ammoniakbasen, z. B. auch mit Pyridin, ist bei Phenolderivaten bekanntlich nicht so etwas Seltenes. Für die Farbe der Metallsalze der Phenolaldehyde sind aber, wie aus dem Material meiner angezogenen Arbeit hervorgeht, ganz andere Faktoren maßgebend, als Hantzsch annimmt.

Die Farbe hängt nämlich ab, erstens von dem relativen Zahlenverhältnis zwischen Metallionen und Phenolgruppen, indem sie mit jenen zunimmt (das saure Bariumsalz des Protocatechualdehyds ist nahezu farblos, das neutrale eigelb, wie überhaupt die Farbe der sauren Salze bei den Dioxy-benzaldehyden durchwegs weniger nach Rot verschoben ist, als bei den neutralen; es ist daher

¹⁾ B. 48, 815 [1915].²⁾ A. 383, 335 [1911].

nicht auffällig, wenn bei den sauren Salzen des Salicylaldehyds, bei denen ebenso, wie bei den sauren Salzen des Protocatechualdehyds auf ein einwertiges Alkalimetall zwei Phenolgruppen treffen, sich keine Färbung zeigt, wo die neutralen nur hellgelb gefärbt sind); zweitens von der relativen Stellung der Phenolgruppen zu einander und zum Formyl am Benzolring.

Im Anschlusse an eine Tabelle über die Farbe der Phenolaldehyde, ihrer Salze und Anile in meiner erwähnten Arbeit habe ich die daraus sich ergebenden Schlüsse so formuliert¹⁾:

»Die Bildung farbiger Salze ist bei den Phenolaldehyden an bestimmte relative Stellungen der Phenolgruppen zum Aldehydrest und zu einander geknüpft. Die gleichen Bedingungen, die auch schon bei den freien Säuren Farbe hervorrufen, gelten in verstärktem Maße für die Salze²⁾. . . Die stärkste Vertiefung findet . . . statt, wenn Formyl in *ortho*-Stellung zu einem Phenolhydroxyl steht, und zwar ansteigend in der Reihenfolge der Phenole: Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon . . . Stärkste Farbabnahme ist bei *para*-Stellung zu konstatieren, und zwar namentlich in der Resorcinanordnung der Phenolgruppen«. Hieraus geht hervor, daß man es nicht mit so einfachen Gegensätzen in der Farbe zu tun hat, wie z. B. bei den beiden Formen der Succinyl-bernsteinsäureester, sondern mehr mit staffelförmig sich vollziehenden Änderungen. Keineswegs sind alle freien Säuren farblos und die Salze der umlagerungsfähigen Säuren gefärbt, sondern es gibt ebenso sehr farbige Säuren, wie unverkennbar farbige Salze von nicht desmotrop veränderlichen Säuren (*m*-Oxy-benzaldehyd, *m*-Oxy-*p*-methoxy-benzaldehyd, *m*, *p*-Dioxy-benzaldehyd), wie umgekehrt farblose Salze von *o*-Oxy-benzaldehyden, von denen also nach Hantzsch farbige Salze zu erwarten wären (*o*, *p*-Dioxy-benzaldehyd). Seine »Theorie« stößt also bei den Phenolaldehyden fortgesetzt auf entgegenstehende Tatsachen.

Ebenso scheint mir die Annahme chinoider Formen bei den farbigen Salzen in bedenklichem Widerspruche zu der von mir festgestellten Tatsache³⁾ zu stehen, daß sich die Färbungen der Salze durch überraschende Beständigkeit gegenüber reduzierenden Wirkungen auszeichnen; sind wir doch gerade bei den chinoiden Stoffen nicht gewohnt, diese Eigenschaft zu finden.

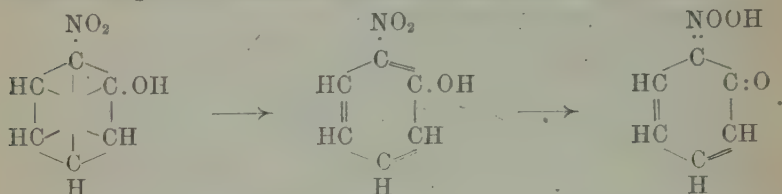
Endlich spricht noch ein allgemeinerer Gesichtspunkt gegen die Opportunität, die Vorstellung von der Umlagerung der Nitrophenole ohne weiteres auf die Phenolaldehyde zu übertragen, nämlich der Unterschied im thermischen Effekt bei der Salzbildung der umge-

¹⁾ l. c. S. 303 und 304.

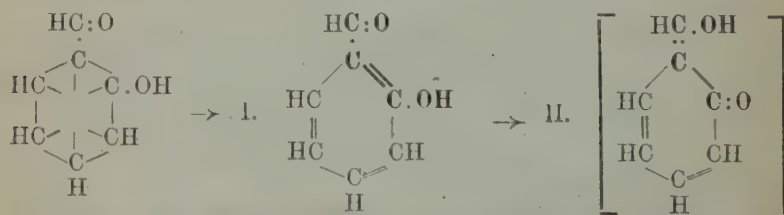
²⁾ Es ist hier nur von Metallsalzen die Rede.

³⁾ l. c. S. 302.

lagerten Formen. Wenn Nitrophenol sich zum Isonitrochinon-Typus umlagert, und man annimmt, daß in ihm ursprünglich ein echter Benzolring vorhanden ist¹⁾, so wäre es denkbar, daß die Umlagerung sich aus zwei Vorgängen zusammensetzte, nämlich erstens der Umlagerung eines benzoiden Kernes in einen solchen mit wirklich ungesättigten Bindungen — also etwa eines solchen in der Baeyerschen Schreibweise in einen mit der Kekulé'schen — und zweitens der Verschiebung von Wasserstoff unter Bildung der Isonitroform:



Die Isonitroform ist nun bekanntlich wesentlich saurer, als die normale, gleichgültig, wie man auch in dem Benzolkern die Bindungen verteilt; sie ist also auf Grund des Satzes der größten Wärmeentwicklung im Moment der Salzbildung die bevorzugteste. Ganz anders bei den Phenolaldehyden. Hier würde schon die Umlagerung der Bindungen (Änderung der Valenzfelder) im Benzolkern genügen, um eine Verbindung zu erzeugen, die bei der Neutralisation mehr Wärme frei werden läßt, als das ursprüngliche benzoiden Phenol. Denn wir erhielten dann schon ohne Verschiebung von Wasserstoff ein saures Oxy-methylen-keton-Derivat (I.), das hinsichtlich der Neutralisationswärme bei der Salzbildung von der umgelagerten Form (II.) sich kaum merklich unterscheiden dürfte. Die Wanderung vom Wasserstoff bedeutete hier somit gewissermaßen ein opus supererogationis, das von dem Molekül geleistet würde, eine vom Gesichtspunkt des thermischen Effektes aus wertlose Arbeit.



Es sprechen also alle diese Umstände so übereinstimmend gegen die Berechtigung der Annahme von Salzformen des chinoiden Typus $\text{O:C}_6\text{H}_4\text{:CHO.Me}$, daß ich meinen Satz, die Umlagerungsregel von

¹⁾ In Wirklichkeit dürften indes die Phenole von Anfang an nicht mehr benzoid sein, so daß die erste Phase auch fortfallen könnte.

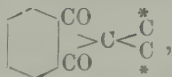
Hantzsch sei für die Phenolaldehyde nicht aufrecht zu erhalten, abzuändern nicht in der Lage bin.

Im Anschluß daran noch ein Wort zu dem Satze von Hantzsch¹⁾, daß die chromoisomeren Formen durch die Valenzelektronen-Theorie überhaupt nicht zu erklären seien²⁾. Es ist mir in der Tat nicht verständlich, was er damit meint, denn ich sehe absolut keine Schwierigkeit darin, desmotrope Formen, wie die der Succinylo-bernsteinester, deren Vorbild die beiden Acetessigester sind, in der neuen, die energetischen Verhältnisse widerspiegelnden Schreibweise darzustellen. Dasselbe gilt von seiner Fußnote in der er meint, daß die Vorstellung der sterischen Hinderung voraussetzungsloser den Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des Dimethyl-indandions gegenüber dem trägeren (nur ein Oxim gebenden), Diäthyl-indandion erkläre, als die Valenzelektronen-Theorie, die denselben nicht darstellen könne. Denn erstens läßt sich in der Tat ein Unterschied ableiten³⁾, und zweitens steht doch gar nichts im Wege, das Moment der Raumerfüllung nach wie vor zur Erklärung des Ausbleibens von Reaktionen heranzuziehen⁴⁾. Man muß nur vorher genau wissen, daß energetische Reaktionsverminderung, wie sie z. B. sicher beim Carbonyl der Carboxylgruppe vorliegt, ausgeschlossen ist.

¹⁾ l. c. S. 815.

²⁾ Vgl. dazu J. Stark, Die Elektrizität im chemischen Atom, S. 156 ff. Leipzig 1915 (Verlag Hirzel).

³⁾ Er ist in dem Umstand zu suchen, daß die am mittleren Ringkohlenstoff des Indandionringes haftenden, wasserstoff-tragenden, mit Sternchen bezeichneten Kohlenstoffatome:



unter deren direktem Einfluß ersteres steht, bei der Methylverbindung mit sechs, bei der Äthylverbindung aber nur mit vier Wasserstoffatomen verknüpft ist (die weiter stehenden Methyle im Äthylrest üben keine direkte, stärkere Wirkung mehr aus). Dadurch ist bei der Methylverbindung der metallifizierende Einfluß auf das mittlere Kohlenstoff und infolgedessen auch die Aktivierung des Carbonyls eine deutlich größere, wie an Hand meiner früheren Ausführungen (A. 383, 257 Anm.) ohne weiteres abgeleitet werden kann.

⁴⁾ l. c. S. 142.

111. J. Traube: Zur Theorie der Färbung.

(Eingegangen am 12. Mai 1915.)

In einer Arbeit von Traube und Köhler: Über Farbstoffe, welche sich im wesentlichen mit biologischen Problemen beschäftigt, und welche etwa gleichzeitig in der von mir herausgegebenen Intern. Ztschr. f. phys.-chem. Biol. erscheinen wird, bin ich zu Feststellungen gelangt, die mir für die Theorie der Färbung und vielleicht auch für die Färbungstechnik nicht unwichtig erscheinen und an dieser Stelle veröffentlicht werden mögen.

Bei der Untersuchung von 65 Farbstoffen hat sich ergeben, daß basische Farbstoffe fast allgemein entquellend auf ein Gelatinegel wirken, während saure Farbstoffe meist quellend wirken. Hiermit ist ein neuer Faktor gefunden worden, der sicherlich in den Theorien der Färbung nicht vernachlässigt werden darf, denn aus einer vorangehenden Arbeit von mir und Köhler in der obigen Zeitschrift: Über die Bildungs- und Lösungsgeschwindigkeit sowie Quellung von Gelen¹⁾, folgt, daß das, was für Gelatine gefunden wurde, auch ohne weiteres auf andere Gele, also auch auf die gequollenen Fasern, übertragen werden darf.

Der Quellungsgrad der Gelatine wurde in der Weise bestimmt, daß man die Geschwindigkeit feststellte, mit welcher ein Gelatinegel bei bestimmter Temperatur in den Hydrosolzustand übergeht. Dieser Punkt konnte mit Hilfe kleiner Glaskügelchen, welche beim Schmelzen des Geles untersanken, leicht festgestellt werden. Wie schon aus früheren Arbeiten von Pauli und anderen²⁾ sowie von mir und Köhler l. c. geschlossen werden kann, ist die Lösungsgeschwindigkeit eines Gels als ein Quellungsvorgang aufzufassen. Je mehr ein Stoff die Lösungsgeschwindigkeit eines Gels beschleunigt oder verzögert, um so größer sind seine quellenden oder entquellenden Eigenschaften diesen und vielen anderen Gelen gegenüber.

Indem ich auf die ausführliche Tabelle in der oben genannten Arbeit verweise, seien hier nur einige wenige Beispiele veröffentlicht.

Als zunächst ein 2,4-proz. Gelatinegel (aus neutraler recht reiner Nelson-Gelatine) in Reagensgläsern in einem Thermostaten bei 26° geschmolzen wurde, wurden die folgenden Schmelzzeiten nach den in Stunden angegebenen Herstellungszeiten der Gele gefunden:

	nach 1 Stde.	nach 2 Stdn.	nach 24 Stdn.	nach 48 Stdn.	nach 75 Stdn.	nach 120 Stdn.
Minuten	4,5	10	15	20	29	95

¹⁾ Traube und Köhler, Intern. Ztschr. f. phys.-chem. Biol. 2, 42 [1915].

²⁾ Vergl. l. c. S. 75.

Bei der Instabilität kolloidaler Gel-Systeme haben diese Zahlen keine absolute Bedeutung, aber sie zeigen, daß die bekannte — Hysteresis — eines Gelatine-Gels und anderer Gele einem Entquellungs-vorgange entspricht, der sicherlich mit strukturellen Änderungen der Gele zusammenhängt.

Die folgende Tabelle enthält die Schmelzzeiten einiger Farbstoff-Gele. 4 ccm einer 6-proz. Gelatinelösung wurden mit 6 ccm 0.1-proz. Farbstofflösung¹⁾ bezw. Wasser vermischt.

	nach 24 Stdn.	nach 72 Stdn.
Nachtblau	22 Minuten	47 Minuten
Rhodamin B	13 „	30 „
Rose bengale AT	14.5 „	35 „
Benzopurpurin B	13 „	26 „
Anthrachinongrün G.X.N.	13.5 „	21 „
Wasser	15 „	29 „

Man erkennt, daß das basische hochkolloidale Nachtblau stark entquellend wirkt, ebenso nach längerer Zeit das saure Rose bengale, daß dagegen die sauren Farbstoffe Benzopurpurin und Anthrachinongrün stark quellende Wirkung haben, während das sehr schwach basische Rhodamin B eine sehr geringe Wirkung ausübt. Nach etwa 100 Stunden sind die entquellenden Wirkungen von Nachtblau und Rose bengale noch weitaus stärker. In derselben Weise wirken mehr oder weniger entquellend die basischen Farbstoffe Indazin M, Malachitgrün BX, Nilblau, Krystallviolett, Chrysanilin S, Gentianaviolett BR, Diamantphosphin R, Safranin G, Fuchsin, Thioninblau, Methylgrün, Methylengrün BX, Bismarckbraun, Tanninheliotrop, Neutralrot, Neublau R, Toluidinblau, Naphthindon 2B, Isaminblau, Viktoriablau B, sowie die sauren Farbstoffe: Erythrosin, Rose bengale, Echtrot, Azoblau, Thiocarmin R, Brillantwalkblau.

Mehr oder weniger quellend wirken die sauren Farbstoffe: Krystallponceau, Kongorot, Orange I, Methylorange, Wollviolett S, Eosin, Säureviolett 6BS, Trypanrot, Indigocarmin, Naphtholgrün B, Anthrachinongrün G.X.N., Benzopurpurin B, Diaminblau 3B, Naphtholgelb S, Säuregrün, Martiusgelb, Chinolingelb, Azorubin S, Bordeaux R, und keine erheblichere Wirkung wurde gefunden für die Farbstoffe: Methylenblau, Rhodamin B, Chrysoidin S, Tetracyanol SF, Formylviolett, Patentblau V, Cyanolgrün 6G, Cyanol FF, Guinea-grün B, Brillantkongo, Pikrinsäure, Echtbraun G, Lichtgrün S, Alizarinsaphiol, Wasserblau und Heliotrop 2B.

¹⁾ Die Farbstoffe verdanke ich, soweit sie nicht von der Firma Kahlbaum bezogen wurden, der Badischen Anilin- und Sodafabrik sowie der Firma Leopold Cassella & Co.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die in manchen Farbstoffen vorhandenen Unreinheiten, wie Dextrin in basischen Farbstoffen, sowie Natriumsalze in den sauren Farbstoffen nicht als Ursache dieser Ergebnisse in Betracht kommen. Selbst 1 % Dextrin beeinflußt die Lösungsgeschwindigkeit des Gelatine-Gels kaum nachweisbar und ebenso nicht die in Betracht kommenden Mengen von Natriumsulfat usw.

Die quellenden und entquellenden Eigenschaften der Farbstoffe kann man auch erkennen, wenn man die Farbstoff-Gele längere Zeit, etwa 8 Tage lang, an der Luft stehen läßt. Die basischen Farbstoffe, sowie Farbstoffe wie Phloxin, Erythrosin, Rose bengale und Azoblau verflüssigen sich nicht, während die quellenden Farbstoff-Gele sich mehr oder weniger durch Aufnahme von Feuchtigkeit an der Oberfläche verflüssigen, wobei naturgemäß auch bacilläre Wirkungen zu berücksichtigen sind.

Der Grad der entquellenden bzw. quellenden Wirkungen der Farbstoffe ist natürlich sehr verschieden. Vielfach kann man sagen, daß hochkolloidale Farbstoffe (wie Nachtblau, Viktoriablau, Naphthindon, Neublau usw.) stark entquellend wirken, während stark disperse Farbstoffe (wie Methylenblau usw.) kaum entquellende Eigenschaften besitzen.

Entquellende Farbstoffe werden im allgemeinen die Tendenz haben, sich auf der Oberfläche der gequollenen Gele niederzuschlagen, um so leichter, je kolloidaler sie sind, während quellende Farbstoffe mehr die Tendenz haben — sofern sie nicht hinreichend kolloidal sind (wie Kongorot, Benzopurpurin usw.) — in die Gele und die gequollenen Fasern einzudringen. Will man dieses Eindringen verhindern und eine bessere Färbung erzielen, so ist man genötigt, durch — Beizen — kolloidale Niederschläge zu erzeugen oder durch Zusatz von Hilfssäuren oder sauren Salzen zu sauren Farbstoffen bzw. Alkalien zu basischen Farbstoffen eine Verringerung der Dispersität herbeizuführen.

Es kam mir darauf an, von biologischen und farbtheoretischen Gesichtspunkten ausgehend, das Eindringen der Farbstoffe in gequollene Gele zu untersuchen, und es wurden für die von mir untersuchten Farbstoffe daher die Diffusionsgrößen und Diffusionsgeschwindigkeiten bestimmt, indem in gleichweiten Reagensgläsern 10-proz. erstarrte Gelatine mit 0.1-proz. Farbstofflösungen in gleicher Höhe überschichtet wurde.

Hierbei zeigte sich, daß hochkolloidale Farbstoffe, wie Nachtblau, Viktoriablau, Naphthindon, Wasserblau, Kongorot und Azoblau, überhaupt nicht eindringen, etwas mehr kolloidale Farbstoffe, wie Helio-

trop, Brillantwolkblau, Benzopurpurin, Diaminblau, Guineagrün, Bordeaux, Naphtholgrün, Neublau usw., die in 24 Stunden 2—4 mm tief eindringen, während disperse Farbstoffe, wie Methylenblau, Rhodamin B, Chrysoidin, Safranin, Martiusgelb, Naphtholgelb, Wollviolett, Cyanolgrün, Orange I usw., in das Gel sehr erheblich (10—16 mm in 24 Stunden) hineindiffundierten¹⁾.

Man darf aber nicht ohne weiteres in allen Fällen aus der Diffusionsgröße auf die Dispersität schließen, denn für ent quellende und quellende Farbstoffe ändert sich ja das Milieu allmählich in ganz verschiedener Weise, und es wird daher bei ent quellenden Farbstoffen häufig ein hoher Kolloid alzustand vorgetäuscht, wo derselbe in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Bechholds Prinzip der Ultrafiltration ist daher in diesen und anderen Fällen mit Vorsicht anzuwenden.

Bei den Diffusionsversuchen wurden stets in einem engen Reagensglase 5 cem 10-proz. Gelatinelösung mit 1 cem 0.1-proz. Farbstofflösung überschichtet. Sehr bemerkenswert ist nun, daß bei hochkolloidalen Farbstoffen, wie Azoblau, Naphthindon, Isaminblau, Neublau, Wasserblau, Kongoblau, Viktoriablau usw., nach einigen Tagen eine völlige oder fast völlige Entfärbung der Flüssigkeitsschicht stattfand und aller oder nahezu sämtlicher Farbstoff sich als dicke Kruste auf der Geloberfläche festgesetzt hatte. Selbst beim Schütteln gelingt es nicht, die Flüssigkeitsschicht wieder zu färben.

Hier haben wir eine vortreffliche Veranschaulichung des Färbevorganges. Die Gelatine wird — echt — gefärbt, ohne daß Farbstoff eindringt, und ohne Beize. Der kolloidale Farbstoff aggregiert sich, und man versteht, daß hier von einer Verteilung nach Henrys Gesetz zwischen zwei Phasen nicht die Rede sein kann. Die Gelatine zieht den Farbstoff zu sich heran. Parallelversuche zeigten, daß die Farblösung als solche, auch wenn sie kleine Mengen Gelatine gelöst enthielt, beliebig lange Zeit den Farbstoff in Suspension erhält.

Bekanntlich stehen sich in Bezug auf die Theorie der Färbung noch immer im wesentlichen zwei Theorien gegenüber:

Die chemische Schule nimmt an, daß die Färbevorgänge chemischer Art sind, daß die Fasern, je nachdem sie Farbstoff-Kationen oder -Anionen auf sich vereinen, ihre sauren bzw. basischen Radikale wirken lassen.

Weit mehr Anhänger dürfte gegenwärtig diejenige Schule haben, der auch ich angehöre, welche den Färbevorgang als einen kolloi-

¹⁾ s. die ausführliche Tabelle in der gleichzeitig in der Intern. Ztschr. f. phys.-chem. Biol. erscheinenden Abhandlung von Traube und Köhler: Über Farbstoffe.

dalen Vorgang ansieht, der nur insofern chemisch ist, als vielfach die Farbsalze bei der Fixierung durch die elektronegativ oder elektropositiv geladenen Fasern eine Zersetzung erfahren. Die wichtigste Vorbedingung ist eine genügende Quellung der Fasern. Diese Quellung kann wesentlich erhöht werden durch Zusatz von Säuren oder Alkalien.

Ist der Farbstoff genügend kolloidal, und wirkt derselbe stark entquellend, so wird vielfach, gleichgültig ob derselbe basisch oder sauer ist, eine Adsorption unter Aggregation an der Faseroberfläche erfolgen, ohne daß man nötig hat, durch Zusatz von Salzen, Säuren oder Alkalien zum Farbbade oder Anwendung von Beizen nachzu-
helfen.

Prüfen wir nun, wie die verschiedenen Zusatzstoffe wirken:

In Bezug auf die Wirkung der Beizen (Aluminiumsalze, Tannin usw.) brauchen wir ja nur auf die Erfahrung der Kolloidchemie hinzuweisen, daß dreiwertige Ionen wie Aluminium, Chrom usw. auf anionische Kolloide am stärksten flockend wirken, während Tannin — in gewissen Fällen auch Salzionen wie Rhodan usw. — auf Farbstoffkationen eine stark fällende Wirkung ausüben. In dieser Beziehung sei auf meine frühere Veröffentlichung: Über Oberflächen-
spannung und Flockung kolloider Systeme¹⁾ hingewiesen.

Erwünscht schien es mir aber, eingehende Versuche über die Wirkung von Säuren auf saure Farbstoffe sowie Basen auf basische Farbstoffe anzustellen, denn bekanntlich setzt man vielfach sauren Farbstoffen sogenannte Hilfssäuren oder saures Natriumsulfat zu, während man gewissen basischen Farbstoffen Natriumcarbonat usw. hinzufügt.

Ich wählte zunächst das weniger kolloidale Krystallponceau (s. Tabelle I).

Wenn man von der Anfangsgeschwindigkeit absieht, so erkennt man, daß die Diffusionsfähigkeit durch den Schwefelsäurezusatz abnimmt, und zwar am meisten für die Lösungen 4—6. Gleichzeitig wird die Färbung der über dem Gelatine-Gel befindlichen Farbstofflösung in demselben Maße heller und ebenso erkennt man, daß in demselben Maße dort, wo die Diffusionsgeschwindigkeit am geringsten ist und die Färbung am hellsten, sich ein entsprechender Farbbelag an der Grenzfläche abscheidet. Man kann also durch derartige Versuche praktische Fingerzeige erhalten über den zweckmäßigsten Zusatz von Hilfssäuren usw. und ihren Wirkungsgrad.

¹⁾ Kolloidchem. Beihefte 3, 237 [1912].

6-prozentiges Gelatinegel

6-prozentiges Gelatinegel		Diffusionshöhen			Farbe
		nach	nach	nach	
		1 Stunde	24 Stdn.	72 Stdn.	
		mm	mm	mm	
1.	+ 1 cem 0.1% Farbstofflös. + 1 cem H_2O	1.5	9.5	18	rol
2.	» + 1 » 0.1% » + 1 » $1n-H_2SO_4$	5	9	12	fast ebenso
3.	» + 1 » 0.1% » + 0.5 » $1n-H_2SO_4 + 0.5$ cem H_2O	4.5	7	11	helleres rosa
4.	» + 1 » 0.1% » + 1 » $0.1n-H_2SO_4$	1	5	9	»
5.	» + 1 » 0.1% » + 0.8 » $0.1n-H_2SO_4 + 0.2$ cem H_2O	1.5	4.5	9	»
6.	» + 1 » 0.1% » + 0.6 » $0.1n-H_2SO_4 + 0.4$ »	1	5	9	»
7.	» + 1 » 0.1% » + 0.4 » $0.1n-H_2SO_4 + 0.6$ »	1	5.5	10	»
8.	» + 1 » 0.1% » + 0.2 » $0.1n-H_2SO_4 + 0.8$ »	1	6	11	»
9.	» + 1 » 0.1% » + 1 » $0.5n-Na_2SO_4$	3	12	10	etwas dunkler
10.	» + 1 » 0.1% » + 0.8 » $0.5n-Na_2SO_4 + 0.2$ cem $1n-H_2SO_4$	1.5	7	10	» heller

Tabelle II.

		Diffusionshöhen nach 24 Stunden					
		Naphthol- gelb S	Woll- violett S	Säuregrün	Guineagrün		
		mm	mm	mm	mm	mm	mm
1.	+ 1 cem 0.1% Farbstofflös. + 1 cem H_2O	15	15	5	4		
2.	+ 1 » 0.1% » + 1 » $1n-H_2SO_4$	17	16	20	10		
3.	+ 1 » 0.1% » + 0.5 cem $1n-H_2SO_4 + 0.5$ cem H_2O	17	16	12	9		
4.	+ 1 » 0.1% » + 0.25 » $1n-H_2SO_4 + 0.75$ »	15	14	10	8		
5.	+ 1 » 0.1% » + 1 » $0.1n-H_2SO_4$	14	13	7	6		
6.	+ 1 » 0.1% » + 0.75 » $0.1n-H_2SO_4 + 0.25$ cem H_2O	11	9	7	6		
7.	+ 1 » 0.1% » + 0.5 » $0.1n-H_2SO_4 + 0.5$ »	10	9	4	6		
8.	+ 1 » 0.1% » + 0.25 » $0.1n-H_2SO_4 + 0.75$ »	12	11	4	6		
9.	+ 1 » 0.1% » + 1 » $0.5n-Na_2SO_4$	—	—	—	6		
10.	+ 1 » 0.1% » + 0.75 » $0.5n-Na_2SO_4 + 0.25$ cem $1n-H_2SO_4$	—	—	—	10		

6-prozentiges Gelatinegel

Wenn auch beim Krystallponceau (siehe weiter unten) keine ultramikroskopischen Messungen ausgeführt worden sind, so unterliegt es keinem Zweifel, daß durch den Schwefelsäurezusatz und den Übergang des sulfosauren Salzes in die freie Sulfosäure eine Verringerung der Dispersität stattgefunden hat, etwa ebenso, wie eine Verminderung der Dispersität stattfindet beim Übergang von Alkaloidsalzen in die freien Alkaloide durch Zusatz von Alkali¹⁾.

Man kann aus der Verschiebung des Meniskus im Reagenzglase direkt den Grad der Quellung bestimmen und da ist es sehr merkwürdig, daß gerade bei den Konzentrationen der Schwefelsäure, welche in der Nähe des Quellungsmaximums liegen (0.62 Mol pro Liter)²⁾, die Dispersität am geringsten ist. Salze, wie Natriumsulfat, wirken entquellend auf das Gelatine-Gel, wie man das auch deutlich an der Verschiebung des Meniskus erkennen konnte; mit dieser entgegengesetzten Wirkung muß wohl ihre besondere Wirkung in der Färbetechnik zusammenhängen. Andererseits wirkt Natriumsulfat auch wie man hier und da in den Fällen weiter unten an den etwas helleren Färbungen der Lösungen schon feststellen kann, und wie die ultramikroskopische Untersuchung gelehrt hat, stets oder meist aggregierend auf den Farbstoff.

Pelet-Jolivet hat in seinem ausgezeichneten Buche »Über die Theorie des Färbeprozesses«, Dresden 1910, Adsorptionsversuche beschrieben von Krystallponceau an Kohle mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure. Die Ergebnisse entsprechen vollständig dem, was hier gefunden wurde. Die Adsorption nimmt zu beim Zusatz von Schwefelsäure.

In Tabelle II finden sich für die beiden gut diffundierenden Farbstoffe Naphtholgelb S und Wollviolett S sowie die beiden wenig gut diffundierenden Farbstoffe Säuregrün und Guineagrün die Diffusionshöhen.

Auch hier geht in allen Fällen die Färbung der oberen Farbstofflösung, sowie die Abscheidung an den Phasengrenzflächen der Diffusionsgröße parallel. Bei den einzelnen Farbstoffen sind aber in dieser Beziehung Unterschiede vorhanden, die mich vermuten lassen, daß man in der praktischen Färberei durch derartige Gelatineversuche Erfahrungen sammeln kann, ob und in welchem Maße im gegebenen

¹⁾ Vergl. Traube und Onodera, Intern. Zeitschr. f. phys.-chem. Biol. 1, 35 [1914].

²⁾ Vergl. Traube und Köhler, ebenda 2, 63 [1915].

6 prozentiges Gelatinegel

Tabelle IV. Methylenblau.

6-prozentiges Gelatinegel

6-prozentiges Gelatinegel		Diffusionshöhe nach		Farbe nach 24 Stunden
		24 Stunden	48 Stunden	
1.	+ 0.5 cem 0.2-proz. Farbstoffl. + 2 cem H ₂ O	12 (8) mm	16 (10) mm	fast undurchsichtig
2.	+ 0.5 » 0.2 » + 2 » 0.5 n-KOH	8 (5) »	10 (5.5) »	durchsichtig blau
3.	+ 0.5 » 0.2 » + 1.5 » 0.5 n-KOH + 0.5 cem H ₂ O	8 (6) »	11 (8) »	etwas heller blau
4.	+ 0.5 » 0.2 » + 1 » 0.5 n-KOH + 1 » »	8 (6) »	12 (8) »	noch heller blau
5.	+ 0.5 » 0.2 » + 0.5 » 0.5 n-KOH + 1.5 » »	10 (6) »	14 (10) »	ebenso
6.	+ 0.5 » 0.2 » + 0.25 cem 0.5 n-KOH + 1.75 cem H ₂ O	10 (6) »	12 (7) »	

Falle ein bestimmter Zusatz einer Hilfssäure, Beize usw. angezeigt ist¹⁾).

Besonders charakteristisch für die Wirkung der Hilfssäure sind die Versuche mit den stark kolloidalen Farbstoffen Echtröt B und Diaminreinblau 3 B (s. Tabelle III).

Man achte auf die Färbung. Ultramikroskopische Untersuchungen ergaben, daß die Diaminblau-Lösungen eine sehr große Anzahl winziger, schnell beweglicher Submikronen im Gesichtsfelde zeigten, während bei Zusatz von Schwefelsäure nur große ruhende Teilchen beobachtet wurden. Echtröt-Lösungen zeigten als solche eine größere Anzahl beweglicher Teilchen, die wesentlich größer waren als bei Diaminreinblau. Bei Schwefelsäurezusatz wurden nur ruhende Teilchen beobachtet.

Wenn man einem basischen Farbstoffe wie Methylenblau Alkali zusetzt, so wird, wie Pelet-Jolivet gezeigt hat, die Adsorption an Kohle wesentlich vergrößert. Diesem Befunde entsprechen durchaus die in Tabelle IV enthaltenen Ergebnisse. Über die in Klammern gesetzten Diffusionshöhen vergl. die ausführliche Mitteilung I. c.

Die Dispersität des Methylenblaus wird durch Alkali in derselben Weise verringert wie die Dispersität von Alkaloidsalzen.

Alles in allem haben wir danach zum mindesten im allgemeinen den Färbeporgang als einen kolloidchemischen Vorgang aufzufassen. Die Fasern haben im wesentlichen die Eigenschaften eines im allgemeinen elektronegativ geladenen Gels von verschiedenem Quellungsgrade. Die Quellung wird in erster Linie erhöht durch saure und basische Stoffe im Farbbade. Gespeichert werden am besten hochkolloidale Farbstoffe und solche, welche entquellende Eigenschaften haben. Quellende Farbstoffe von größerer Dispersität haben die Tendenz, in die gequollene Faser einzudringen und sich darin zu lösen. Jede Erhöhung der Dispersität durch Zusatz von Alkali bei basischen Farbstoffen und Säuren oder sauren Salzen bei sauren Farbstoffen wirkt auf die Speicherung günstig. Von einer Verteilung nach Henrys Gesetze kann schon deshalb nicht die Rede sein, weil der Farbstoff auf der Faseroberfläche in aggregiertem Zustande adsorbiert und nicht gelöst ist, soweit er nicht in die Faser eindringt. Die Lösungstheorie von Witt ist für die stärker kolloidalen Farbstoffe nicht zutreffend.

¹⁾ Wenn auch meine Versuche sich naturgemäß auf niedere Temperaturen beziehen, während man in der Färbepaxis es meist mit höheren Temperaturen zu tun hat, so darf man doch wohl annehmen, daß die wesentlichen Feststellungen dieser Arbeit auch für höhere Temperaturen gelten.

112. J. Traube: Über eine neue Methode der Alkalitäts- und Aciditätsbestimmung.

(Eingegangen am 12. Mai 1915.)

In 2 Abhandlungen: Traube, über Physikalisch-Chemische Untersuchungen von Blutseris, Intern. Zeitschr. f. phys.-chem. Biol. I, 389 [1914] und Traube und Somogyi, über eine neue Methode der Aciditätsbestimmung, ebenda I, 479 [1914] wurde zunächst für biologische Zwecke eine neue Methode der Alkalitäts- und Aciditätsbestimmung beschrieben, die auch für chemische rein wissenschaftliche wie technische Zwecke mannigfaltige Verwendung finden könnte.

Die Methode ist vergleichbar den Indicatormethoden, nur ist hier der Indicator nicht ein Farbstoff, sondern die Änderung einer physikalischen Eigenschaft der Lösungen, der Oberflächenspannung unter dem Einflusse eines Alkali- bzw. Säurezusatzes.

Die Alkalibestimmung beruht auf folgender Feststellung¹⁾: Verdünnte, wäßrige Lösungen der meisten Alkaloidsalze (mit stärkeren Säuren), beispielsweise von Atropin, Cocain, Chinin usw. haben nahezu die Oberflächenspannung des Wassers, setzt man aber geringe Mengen eines Alkalis zu den Lösungen, so wird infolge der Bildung des freien Alkaloides die Oberflächenspannung vermindert, und die Größe dieser Verminderung gestattet uns, die Menge des Alkalis zu bestimmen.

Die Methode ist äußerst einfach. Mit dem Stalagmometer²⁾ ist sie in 5 Minuten ausführbar, und mit dem Viscostagonometer³⁾ in höchstens 3 Minuten. Sie hat bei großer Empfindlichkeit vor den gewöhnlichen Farbstoff-Indicatormethoden den Vorteil, für kleinste Flüssigkeitsmengen und vor allem beliebig gefärbte Flüssigkeiten anwendbar zu sein.

Auf nähere Einzelheiten in den erwähnten Veröffentlichungen verweisend, entnehme ich ihnen die folgende Tabelle:

						Stalagmometer Tropfenzahl
Wasser						49.9
0.2-proz. Chinin-chlorhydrat-Lösung						50.3
10 ccm	»	»	+ 0.2 ccm	0.028 n-KOH		56.2
10 »	»	»	+ 0.2 »	0.038 »		57.5
10 »	»	»	+ 0.2 »	0.047 »		59.55
10 »	»	»	+ 0.2 »	0.057 »		61.25
10 »	»	»	+ 0.2 »	0.076 »		62.5

¹⁾ Traube, Bio. Z. 42, 470 [1912] und Intern. Zeitschr. phys.-chem. Biol. 1, 390 [1914].

²⁾ und ³⁾ Die Apparate nebst Beschreibungen sind zu beziehen von C. Gerhardt in Bonn; vergl. insbesondere auch die Abhandlung von Traube und Somogyi: Capillarimeter, Viscostagonometer und Stalagmometer, Intern. Zeitschr. phys.-chem. Biol. 1, 485 [1914].

Man erkennt, daß ein Zusatz von 0.2 ccm 0.028*n*-KOH-Lösung entsprechend 0.0003 g Kalihydrat eine Erhöhung der Tropfenzahl um 5.9 Tropfen hervorbringt. Da man nach der stalagmometrischen (wie auch viscostagonometrischen) Methode noch 0.2—0.3 Tropfen mit Sicherheit bestimmen kann, so sind, wie man sieht, sehr kleine Mengen von Alkali bestimmbar. Dabei ist die Methode voraussichtlich noch zu verfeinern, wenn man gewisse andere Alkaloide an Stelle des Chinins wählt, welche die Oberflächenspannung noch mehr vermindern (vielleicht Aconitin oder Veratrin) auch wenn man zu etwas höheren Konzentrationen der Alkaloidsalzlösungen übergeht.

Die Chinin-chlorhydrat-Lösung wird in Gefäßen aus Jenaer Glas aufbewahrt und stets geprüft, ob ihre Oberflächenspannung sich nicht wesentlich geändert hat.

Die Methode verliert, wie man erkennt, an Empfindlichkeit bei größeren Alkaligehalten. Man wird daher stets eine entsprechende Verdünnung der zu prüfenden alkalischen Lösung herbeiführen.

Man könnte ja nun, um die Acidität einer Lösung zu bestimmen, nach bekanntem titrimetrischen Prinzip so verfahren, daß man durch Zusatz einer bekannten Alkalimenge zu obiger Lösung von Chininchlorhydrat einen Tropfenausschlag herbeiführt und nun durch Zusatz der zu prüfenden Säurelösung denselben wieder rückgängig macht.

Ich habe aber im Verein mit meinem Schüler Somogyi besser das folgende Prinzip angewandt: Verdünnte Alkalisalzlösungen capillaraktiver Säuren, wie höhere Fettsäuren, Salicylsäure, Benzoesäure usw. haben fast die Oberflächenspannung wie Wasser, während die freien Säuren die Oberflächenspannung des Wassers sehr stark vermindern. Setzt man daher zur Lösung eines derartigen Salzes eine nicht allzuschwache Säure, so beobachtet man bei Verwendung des Stalagmometers eine Erhöhung der Tropfenzahl und bei Verwendung des Viscostagonometers (welches ich vorziehe) eine Verringerung der einem Tropfen entsprechenden Anzahl Skalenteile.

Wir bedienen uns zweckmäßig einer 2-prozentigen, wäßrigen Lösung von Natrium-isovalerianat (von Kahlbaum¹⁾). Die folgende Tabelle zeigt die Ausschläge mittels des Viscostagonometers:

						Skalenteile pro Tropfen
Wasser						124.0
2-proz. Lösung von Natrium-isovalerianat						120.2
5 ccm	»	»	»	»	+ 0.2 ccm 0.1 <i>n</i> -H ₂ SO ₄	115.0
5 »	»	»	»	»	+ 0.2 » 0.25 »	108.3
5 »	»	»	»	»	+ 0.2 » 0.5 »	101.3
5 »	»	»	»	»	+ 0.2 » 1 »	88.3

¹⁾ Vergl. Traube und Somogyi, Intern. Zeitschr. phys.-chem. Biol. 1, 481 [1914].

0.2 ccm 0.1 *n*-H₂SO₄ entsprechend einer Schwefelsäuremenge von 0.001 g gaben hiernach einen Ausschlag von 5.2 Skalenstrichen. Da man eine Genauigkeit bis auf 1 Skalenstrich erzielen kann, so ist auch diese Methode gewiß für viele Zwecke genügend empfindlich. Auch hier wird man die Empfindlichkeit möglicherweise durch Anwendung von Salzen noch höherer Fettsäuren, wie Capronsäure usw. steigern können.

113. W. Madelung und M. Tencer: Über schwefelhaltige Derivate des Indols und Methyl-indols.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 5. Mai 1915.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche bezweckten die Darstellung eines β -Mercapto-indols, dessen Untersuchung im Hinblick auf die Eigenschaften der dieser hypothetischen Verbindung analogen Verbindungen Indoxyl und β -Amino-indol ein gewisses Interesse haben mußte, da man hoffen konnte, wie aus letzteren Verbindungen auch aus ihr durch vorsichtige Oxydation ein Derivat des Indigblaus zu gewinnen. In dieser wäre dann der Sauerstoff der Carbonylgruppen durch Schwefel ersetzt zu denken.

Eine Reihe von Versuchen zur Synthese der gesuchten Verbindung durch Ringschluß mißlingen; dagegen gelang es, Schwefel und schwefelhaltige Reste in die Verbindungen Indol und Methylindol einzuführen. Leider glückte es bisher nicht, das eigentliche Ziel der Einführung einer Mercaptogruppe zu erreichen. Immerhin dürfte die Beschreibung schwefelhaltiger Derivate eine nicht unwesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse in dieser Reihe bringen.

B. Oddo hat zuerst auf die Verwendbarkeit der magnesiumorganischen Verbindungen des Indols und Pyrrols für Synthesen in der Indol- und Pyrrolreihe hingewiesen. Die durch Einwirkung Grignardscher Lösungen auf Indol entstehenden Indolmagnesiumhalogenide verhalten sich bei ihren Umsetzungen mit organischen Halogeniden nach Oddos Untersuchungen in der Regel so, wie wenn die β -Stellung durch den Halogenmagnesiumrest substituiert wäre. So erhält man durch Umsetzung mit Alkyl- oder Acylhalogeniden β -Alkyl- bzw. β -Acylindole¹⁾. Die Homologen des Indols verhalten sich ebenso.

¹⁾ G. 41, I, 221, 234.

Es lag daher nahe, zu versuchen, das oben genannte Ziel durch Einwirkung von Schwefel auf Indolmagnesiumbromid zu erreichen. Aromatische Organomagnesiumverbindungen reagieren nämlich nach den Untersuchungen von Taboury und Wuyts¹⁾ recht glatt mit Schwefel unter Bildung der entsprechenden Thiophenole. Die Erwartung, auf dieselbe Weise aus Indolmagnesiumbromid ein Mercaptoindol zu erhalten, erfüllte sich jedoch nicht. Schwefel reagiert zwar mit dieser wie mit anderen magnesiumorganischen Verbindungen leicht bei Zimmertemperatur. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts konnte aber neben unangegriffenem Indol nur ein indifferentes Produkt gewonnen werden, dessen Molekül sich aus zwei durch ein Atom Schwefel verbundene Indolylreste²⁾ zusammensetzt und das dementsprechend α, α' -Diindolylsulfid genannt sein mag. Ganz analog reagiert auch α -Methylindol unter Bildung eines α, α' -Dimethyldiindolylsulfids. In keinem Falle war eine Andeutung für die Bildung eines alkalilöslichen Produkts erkennbar, das sich doch jedenfalls bei Gegenwart eines Mercaptans hätte finden lassen müssen.

Die neuen Verbindungen zeigen ein nach ihrer Zusammensetzung auffällig indifferentes Verhalten gegenüber chemischen Reagenzien. So gelang es nicht, irgend welche Additionsprodukte mit Säuren zu isolieren, und es ist auch in den meisten Fällen kein Anzeichen dafür vorhanden, daß eine Anlagerung stattfinden kann; selbst Pikrinsäure und Überchlorsäure, mit denen man sonst die schwächsten basischen Eigenschaften nachweisen kann, sind wirkungslos, nur konzentrierte Schwefelsäure zeigte durch das Auftreten von Orange-färbung, im Falle der Schwefelverbindung des Methylindols vorübergehende Blaufärbung eine Einwirkung an. Versuche zum Nachweis von Iminogruppen waren ebenfalls erfolglos. Weder durch Einwirkung von salpetriger Säure noch durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte eine Veränderung erzielt werden. Auch gegen oxydierende Einflüsse wie gegen Übermangansäure sind die Verbindungen relativ widerstandsfähig und es gelang nicht, die Sulfide in Sulfone überzuführen. Alkoholische Kalilauge verursacht beim Kochen nur geringe Zersetzung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzen sich die Sulfide unter Auftreten von Indol bezw. Methylindol.

¹⁾ A. ch. [8] 15, 5; Bl. [3] 29, 689; [4] 5, 505.

²⁾ Mit der Bezeichnung Indolyl für das vom Indol abgeleitete Radikal folgen wir dem Vorschlag P. Jacobsons in V. Meyers und P. Jacobsons Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Bd., 3. Tl., S. 220, diese statt der früher gewählten Bezeichnung Indyl zu benutzen.

Da die Einwirkung von Schwefel auf Indolmagnesiumbromid nicht zur Gewinnung des gesuchten Mercaptans geführt hatte, wurde versucht, ob vielleicht die Behandlung jener Verbindung mit Schwefeldioxyd zu der entsprechenden Sulfinsäure führen möchte, durch deren Reduktion dann das Mercaptan hätte erhalten werden können. Die Möglichkeit einer solchen Reaktion wäre begründet durch die Untersuchung von Rosenheim und Singer¹⁾, nach der Sulfinsäuren sich leicht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Grignardsche Lösungen bilden. Allein auch in diesem Falle wurde nur ein indifferentes Produkt erhalten, das sich bei weiterer Untersuchung als das dem Sulfid entsprechende Sulfoxyd erwies. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig konnte es nämlich glatt in erstere Verbindung übergeführt werden.

Das Sulfoxyd zeigt im allgemeinen die gleiche Indifferenz gegenüber Reagenzien wie das Sulfid; es ist aber unbeständiger als dieses und seine Lösungen zersetzen sich bei längerem Kochen zum Teil unter Auftreten von Indol und schwefliger Säure.

Als eine weitere, wenn auch weniger glatte Methode zur Einführung von Schwefel in den Indolrest wurde die Einwirkung von Chlorschwefel, SCl_2 , auf Indolmagnesiumbromid gefunden, die ebenfalls zur Bildung von Diindolylsulfid führt. Ein Versuch, durch Anwendung von S_2Cl_2 das entsprechende Disulfid zu erhalten, ergab keine isolierbaren Produkte.

Für die Konstitution der Schwefelverbindungen des Indols bestehen zwei Möglichkeiten. Entweder werden die zwei Indolylreste durch das Schwefelatom am Stickstoff oder am β -ständigen Kohlenstoffatom mit einander verbunden. Die vergeblichen Versuche, Iminogruppen nachzuweisen, sprechen wohl eher für die Bindung am Stickstoff. Jedenfalls steht die Indifferenz dieser Verbindungen in erheblichem Gegensatz zu der großen Reaktionsfähigkeit der meisten anderen Verbindungen der Indolreihe.

Experimentelles.

Diindolyl-sulfid.

Zu einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid aus 2.5 g Magnesium und 11 g Bromäthyl in 100 g wasserfreiem Äther werden 12 g Indol zugesetzt. Nach Beendigung der Äthan-Entwicklung wird turbiniert und allmählich 3.2 g feinstes Schwefelpulver zugesetzt. Der Schwefel scheint sich im ersten Moment zu lösen, doch alsbald scheiden sich feste Massen aus, die vom weiter zugesetzten Schwefel nicht zu unter-

¹⁾ B. 37, 2, 2152 [1904].

scheiden sind. Man läßt einige Stunden stehen, filtriert vom Äther ab, behandelt zur Entfernung von Magnesiumverbindungen mit Salzsäure und krystallisiert aus Alkohol um. Ausbeute etwa 5 g. Nach weiterem Umkrystallisieren aus Xylol ist die Verbindung rein. Sie krystallisiert in farblosen Nadeln und schmilzt bei 232°. Die Verbindung ist in den meisten üblichen Lösungsmitteln mäßig, in Aceton leicht löslich.

0.1696 g Sbst.: 0.4514 g CO₂, 0.0736 g H₂O. — 0.1775 g Sbst.: 0.1582 g BaSO₄.

C₁₆H₁₂N₂S. Ber. C 72.73, H 4.65, S 12.12.
Gef. » 72.59, » 4.86, » 12.24.

α, α'-Dimethyldiindolyl-sulfid.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man ganz ebenso wie für das Diindolylsulfid angegeben wurde, indem man die entsprechende Menge (13 g) α-Methylindol anwendet. Das erhaltene Produkt hat im allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie obige Verbindung. Die Verbindung schmilzt bei 226°.

0.2148 g Sbst.: 0.1713 g BaSO₄.

C₁₈H₁₆N₂S. Ber. S 10.96. Gef. S 10.96.

Diindolyl-sulfoxyd.

Indolmagnesiumbromid wird in gleicher Weise wie für Diindolylsulfid angegeben, dargestellt und unter Turbinieren überschüssige ätherische Schwefeldioxyd-Lösung zugetropft. Ein unlösliches Produkt scheidet sich aus, das nach dem Behandeln mit Salzsäure in Alkohol aufgenommen wird. Auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung fallen farblose Nadelchen. Die Substanz schmilzt nach abermaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 157° unter Zersetzung.

0.1303 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1280 g Sbst.: 0.1022 g BaSO₄.

C₁₆H₁₂N₂SO. Ber. C 68.57, H 4.29, S 11.42.
Gef. » 68.70, » 4.41, » 10.97.

Reduktion des Diindolyl-sulfoxyds.

0.5 g Diindolylsulfoxyd werden in Eisessiglösung einige Zeit unter Zusatz von Zinkstaub auf dem Wasserbad erwärmt, dann wird vom Zinkstaub abfiltriert und das Reduktionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Nach Trocknen und Umkrystallisieren aus Toluol erwies es sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Diindolyl-sulfid.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Indol-magnesiumbromid.

Indol-magnesiumbromid aus 12 g Indol in 100 ccm Äther werden unter Turbinieren mit 5.5 g Chlorschwefel, SCl_2 , versetzt. Eine halb-feste, grünliche Masse scheidet sich aus. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure geht alles bis auf wenig Harz in den Äther, aus dem nach Trocknen und Abdestillieren öldurchtränkte Krystalle erhalten werden, die sich nach mehrfachem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Diindolyl-sulfid erweisen.

114. W. Madelung und M. Tencer: Über einige Reaktionen des Indols.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 5. Mai 1915.)

Beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel erhält man nach Merz und Weith¹⁾ *p*-Diaminophenyl-sulfid. Da beabsichtigt wurde, schwefelhaltige Indolderivate darzustellen (vergl. die vorbergehende Mitteilung), wurden auch Versuche angestellt, dieses Ziel in analoger Weise durch direkte Einwirkung von Schwefel auf Indol zu erreichen. Beim Erhitzen von Indol mit Schwefel tritt bei 180–190° tatsächlich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Reaktion ein. Beim Aufarbeiten der Schmelze erhält man eine farblose Verbindung, die bei schnellem Erhitzen bei 326° unter Zersetzung schmilzt.

Die Verbindung ist stickstoffhaltig, aber überraschenderweise schwefelfrei. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben eine Zusammensetzung, die der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$ entspricht, d. h. also, die neue Verbindung ist aus zwei Molekülen Indol unter Verlust je zweier Atome Kohlenstoff und Wasserstoff entstanden. Bei Einwirkung von schwachen Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, verdünnten Lösungen von Jod oder Brom entsteht ein grünes, schwer lösliches Oxydationsprodukt, das nicht in krystallinischem Zustand erhalten werden konnte. Die stark fluoreszierenden Lösungen der Verbindung sind auch gegen den Sauerstoff der Luft nicht unempfindlich und färben sich beim Stehen allmählich grünlich. Außer ihrer Oxydierbarkeit zeigt die Verbindung wenig charakteristische Eigenschaften. So zeigt sie auch keine basischen Eigenschaften oder Neigung zur Bildung additioneller Verbindungen, etwa mit Pikrinsäure wie Indol oder substituierte Indole. Ebenso wenig gelang es, die

¹⁾ B. 4, 384 [1871].

Verbindung zu acetylieren oder benzoylieren. Daß die Verbindung trotzdem eine Konstitution besitzt, die den Indolkern irgendwie enthält, dafür spricht der Umstand, daß bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure Isatin erhalten wurde (Indophenin-Reaktion).

Über die Konstitution der Verbindung kann man bis jetzt nur Vermutungen äußern. Nach der analytischen Zusammensetzung könnte sie ein Anilino-indol sein, und es wäre nach dem sonstigen Verhalten der Indole zu vermuten, daß der Substituent in den Pyrrolkern eingetreten ist. In diesem Falle könnte der Anilinoest aber nur am Stickstoff sitzen, da weder α - noch β -Anilino-indol mit der Verbindung identisch ist. Man müßte andernfalls schon annehmen, daß ein Indolkern mit der Gruppe C_6H_4NH einen neuen Ring bildet, doch müßte in diesem Falle der stickstoff-haltige Ring wohl hydroaromatische Eigenschaften erhalten, was mit dem Mangel basischer Eigenschaften kaum vereinbar ist.

Es sei übrigens noch erwähnt, daß eine der beschriebenen analoge Reaktion bei Homologen des Indols wie α -Methyl-indol nicht gelungen ist.

Eine überraschend leichte Aufspaltung des Indols wurde beobachtet bei dem Versuche, das Anil des Indolons darzustellen, durch dessen Reduktion β -Anilino-indol erhalten werden sollte ¹⁾. Bei den Homologen des Indols können die entsprechenden Verbindungen sehr leicht und in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden, indem man erstere nach den Angaben von Angeli und Morelli ²⁾ mit den äquimolekularen Mengen Nitrosobenzol unter Zusatz weniger Tropfen alkoholischer Kalilauge kondensiert.

Bei dem Versuch, in derselben Weise ein Anil des nicht substituierten Indolons von der Formel $C_6H_7 \cdot \begin{matrix} C:NC_6H_5 \\ \parallel \\ N \end{matrix} CH$ darzustellen,

verlief die Reaktion in ganz eigenartiger Weise. Zwar tritt auch in diesem Falle schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion ein, unter Gelbfärbung des Gemisches, doch scheidet sich keine Spur der erwarteten Verbindung aus, die nach Analogie zu den Reaktionsprodukten der Homologen sehr schwerlöslich hätte sein müssen. Statt dessen zeigt der charakteristische Geruch nach Phenyl-carbylamin die Bildung dieser Verbindung an. Das Reaktionsgemisch wurde nach genauem Neutralisieren im Vakuum fraktioniert und der das Phenyl-carbylamin enthaltende Anteil für sich aufgefangen. Ein höher sie-

¹⁾ Diese Verbindung wurde inzwischen von Hrn. Wilhelmi durch Einwirkung von Anilin auf β -Aminoindol-chlorhydrat erhalten.

²⁾ R. A. L. (5) 17, I, 697.

dender Bestandteil war, jedenfalls durch sekundäre Reaktion entstandenes, Azobenzol. Der Phenylcarbylamin-enthaltende Teil wurde mit Salzsäure erwärmt und das entstandene Anilin durch Überführung in Benzanilid identifiziert.

Die beschriebene Reaktion dürfte dahin zu deuten sein, daß als erstes Reaktionsprodukt in der Tat das erwartete Anil des Indolons entsteht. Diese Verbindung ist aber im Gegensatz zu ihren Homologen unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in zwei gleiche Teile, nämlich Phenyl-carbylamin. Dieses auffallende Verhalten erweist aufs neue die außerordentliche Mannigfaltigkeit der Reaktionen innerhalb der Indolgruppe.

Experimentelles.

Einwirkung von Schwefel auf Indol.

10 g Indol und 4 g Schwefel werden in einem Reagensglase 2 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze fein zerrieben und mit Aceton aufgenommen. Der größte Teil des Schwefels bleibt ungelöst, doch geht ein kleiner Teil mit in Lösung. Um ihn zu entfernen, wird mit einer wäßrigen Natriumsulfidlösung ausgefällt, in der der Schwefel gelöst bleibt. Das ausgefällte Reaktionsprodukt (etwa 3 g) wird zweimal aus wenig Aceton umkrystallisiert. Man erhält es in Nadelchen, die bei langsamen Erhitzen bei 319° unter teilweiser Zersetzung, bei schnellem Erhitzen erst bei 326° schmelzen. Die Verbindung ist in Aceton, Eisessig, Alkohol und Pyridin leicht, in Äther, Benzol und Xylol schwerer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die beim Erwärmen grün wird.

0.1835 g Sbst.: 0.5413 g CO₂, 0.0906 g H₂O. — 0.1198 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1262 g Sbst.: 15.8 ccm N (30°, 746 mm).

C₁₄H₁₂N₂. Ber. C 80.77, H 5.77, N 13.46.
Gef. » 80.45, 80.77, » 5.52, 6.00, » 13.28.

Mol.-Gew., kryoskopisch in Naphthalin:

C₁₄H₁₂N₂. Ber. 208. Gef. 206.

115. Ernst Koenigs und Ludwig Neumann:
Über γ -substituierte Piperidine¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Mai 1915.)

Die im vorletzten Hefte der Berichte erschienene Abhandlung von B. Emmert und W. Dorn: »Über 4-Oxy-piperidin und 4-Amino-piperidin«²⁾ veranlaßt uns, schon heute die Ergebnisse einer noch nicht ganz zu dem geplanten Ende gebrachten Untersuchung mitzuteilen. Wir haben, von ähnlichen theoretischen Gesichtspunkten wie Emmert und Dorn ausgehend, neue in γ -Stellung substituierte Piperidine, unter anderen auch das Oxy-piperidin und Amino-piperidin, dargestellt. Ferner versuchten wir, die Äther des γ -Pyridins, von denen Methyl- und Äthyläther bekannt waren, Propyl- und Phenyläther von uns neu dargestellt wurden, zu den entsprechenden Piperidinäthern zu reduzieren. Dies mißlang jedoch, indem in der Hauptsache (90 %) unter zu weitgehender Reduktion Piperidin gebildet wurde, während zum geringeren Teil (10 %) die Reaktion schon beim entsprechenden Piperideinäther stehen blieb. Weiter haben wir aus dem Oxypiperidin durch Behandeln mit Brom- und Jodwasserstoffsäure das Brom- und Jod-piperidin als Halogenwasserstoffsalz erhalten³⁾. Dabei trat Jod leichter ein als Brom, während γ -Chlorpiperidin gar nicht zu erhalten war. Der Eintritt des Halogens zeugt für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Oxypiperidin und ergänzt die von Emmert und Dorn dafür erbrachten Beweise. Von den als Ausgangsmaterial dienenden γ -Pyridinderivaten erhielten wir das γ -Oxypyridin über das γ -Pyrone⁴⁾, die Pyridinäther aus dem durch Behandeln des γ -Oxypyridins mit Phosphorpentachlorid entstehenden γ -Chlorpyridin⁵⁾ und Natriumalkoholat⁶⁾, das γ -Aminopyridin nach Kinne⁷⁾ über die Chelidamsäure, Chlorchelidamsäure, Aminochelidamsäure.

¹⁾ Diese Veröffentlichung hat sich etwas verzögert, weil Hr. Dr. Koenigs im Felde steht. Die Einzelheiten unserer Untersuchung sollen in meiner Dissertation veröffentlicht werden. L. Neumann.

²⁾ B. 48, 687 [1915].

³⁾ Vergl. H. Pauly und C. Harries, B. 31, 666 [1898].

⁴⁾ Haitinger und Lieben, M. 5, 363 [1884].

⁵⁾ Haitinger und Lieben, M. 6, 317 [1885].

⁶⁾ Haitinger und Lieben, M. 6, 320 [1885].

⁷⁾ Kinne, Über einige γ -Derivate des Pyridins, Dissertation, Breslau 1914, S. 14—15, 23—24, 28.

Experimentelles.

1. γ -Oxy-piperidin.

10 g wasserfreies γ -Oxy-pyridin (dargestellt nach Haitinger und Lieben¹⁾) durch wiederholtes Abdampfen von γ -Pyron mit verdünntem Ammoniak, Abfiltrieren des meist entstehenden braunen Nebenproduktes und Trocknen des Rückstandes im Vakuum) wurden in 250 g heißem, absolutem Alkohol gelöst und durch portionsweises Eintragen von 40 g Natrium, anfangs unter Kühlung, später unter Erhitzen auf dem Wasserbade, reduziert. Wir behandelten die Flüssigkeit mit Wasserdampf, so lange das Destillat noch basisch reagierte, dampften letzteres mit verdünnter Salzsäure ein und gewannen das freie Oxypiperidin aus dem Rückstand durch Behandeln mit konzentrierter Natronlauge und wiederholtes Ausäthern. Ausbeute 30 %. Das unverändert gebliebene Oxy-pyridin wurde nach Eindampfen mit verdünnter Salzsäure durch Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol wiedergewonnen (etwa 50 % des ursprünglich verwendeten).

γ -Oxy-piperidin. Schmp. 86—87°; Sdp. 212—213°_{748 mm}, 136°_{92 mm}. Unsere Beobachtungen über Löslichkeit usw. stimmen mit denjenigen von Emmert und Dorn überein.

0.1872 g Sbst.: 0.4090 g CO₂, 0.1871 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 15.6 ccm N (17°, 760 mm).

C₅H₁₁ON. Ber. C 59.35, H 10.97, N 13.86.

Gef. » 59.59, » 11.18, » 14.03.

Chlorhydrat. Aus Alkohol-Äther weiße, hygroskopische Nadelchen die oberhalb 142° erweichen, bei 146—148° schmelzen.

0.1736 g Sbst.: 0.2784 g CO₂, 0.1402 g H₂O. — 0.1631 g Sbst.: 14.85 ccm N (21°, 741 mm). — 0.1830 g Sbst.: 0.1890 g AgCl.

C₅H₁₂ONCl. Ber. C 43.61, H 8.80, N 10.18, Cl 25.78.

Gef. » 43.74, » 9.04, » 10.13, » 25.55.

Goldsalz. Lange, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, gelbe Nadeln. Schmp. 206—209°.

0.1888 g Sbst.: 0.0839 g Au.

C₅H₁₂ONAuCl₄. Ber. Au 44.70. Gef. Au 44.44.

Platinsalz. Scheidet sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates mit alkoholischer Platinchloridlösung sofort krystallinisch aus. Aus heißem Alkohol lange, glänzende, gelbrote Nadeln, die zur Analyse auf dem Wasserbade getrocknet wurden. Schmp. 184—187° unter Aufschäumen und Zersetzung.

0.1305 g Sbst.: 0.0413 g Pt. — 0.1073 g Sbst.: 0.0343 g Pt.

C₁₀H₂₄O₂N₂PtCl₆. Ber. Pt 31.89. Gef. Pt 31.65, 31.97.

¹⁾ Siehe S. 956, Fußnote 4.

Sulfat. Durch Neutralisieren der wäßrigen Lösung der freien Base mit verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen, Aufnehmen mit absolutem Alkohol und Fällen mit Äther. Weiße, bei 263—266° schmelzende Nadelchen. Nicht hygroskopisch. In Wasser leicht löslich.

0.1592 g Sbst.: 0.2350 g CO₂, 0.1154 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 0.1099 g BaSO₄.

C₁₀H₂₄O₆N₂S. Ber. C 39.96, H 8.06, S 10.68.

Gef. » 40.26, » 8.11, » 10.57.

2. Äther des γ -Oxy-pyridins.

Methyl- und Äthyläther wurden nach der Vorschrift von Haitinger und Lieben¹⁾, die neuen Propyl- und Phenyläther in entsprechender Weise dargestellt.

a) γ -Oxy-pyridin-propyläther. Gewonnen durch achtstündiges Erhitzen von γ -Chlorpyridin mit einer Lösung von Natrium in überschüssigem Propylalkohol im Einschlußrohr auf 150°, Behandeln mit Wasserdampf, Versetzen des Destillates mit Natronlauge und Ausäthern. Sdp. 218—220°_{742 mm}. In Wasser merklich, in Alkohol und Äther leicht löslich; wasserhelle, alkalisch reagierende Flüssigkeit.

0.0824 g Sbst.: 0.2114 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 0.2122 g Sbst.: 19.0 ccm N (18°, 749 mm).

C₈H₁₁ON. Ber. C 70.02, H 8.09, N 10.22.

Gef. » 69.97, » 8.24, » 10.19.

Chlorhydrat. Durch Eindampfen der Base mit verdünnter Salzsäure. Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther. Lauge, weiße, sternförmig angeordnete Nadeln. Schmp. 156—157°.

0.1229 g Sbst.: 8.7 ccm N (16°, 737 mm). — 0.1767 g Sbst.: 0.1467 g AgCl.

C₈H₁₂ONCl. Ber. N 8.07, Cl 20.43.

Gef. » 8.00, » 20.54.

Goldsalz. Hellgelbe, feine Nadeln, in Wasser und Alkohol nur wenig löslich. Schmp. 147—150°.

0.1478 g Sbst.: 0.0608 g Au.

C₈H₁₂ONAuCl₄. Ber. Au 41.33. Gef. Au 41.14.

Platinsalz. Ockergelbe, meist federfahnenartig angeordnete Prismen, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. Schmp. 192—195°.

0.1399 g Sbst.: 0.0399 g Pt.

C₁₆H₂₄O₂N₂PtCl₆. Ber. Pt 28.53. Gef. Pt 28.52.

Pikrat. Durch Vermischen der freien Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung und Umkrystallisieren aus Alkohol. Moosartig verwachsene Prismen, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter löslich. Schmp. 120—124°.

¹⁾ Siehe oben.

0.1534 g Sbst.: 20.6 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{14}H_{14}O_3N_4$. Ber. N 15.31. Gef. N 15.48.

b) γ -Oxy-pyridin-phenyläther. Dargestellt durch zehnstündiges Erhitzen von γ -Chlorpyridin mit Natriumphenolat in konzentriert wäßrig-alkalischer Lösung auf 150°, Behandeln mit Wasserdampf und Ausäthern der als Öl übergehenden Base.

(Benutzt man bei der Darstellung alkoholische Lösungen, so entsteht auch γ -Äthoxyl-pyridin.) Schmp. 45–46°; Sdp. 134–136°_{10 mm}, 277–279°_{760 mm} unter schwacher Zersetzung. In Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich.

0.1858 g Sbst.: 0.5272 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1680 g Sbst.: 12.3 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{11}H_9ON$ Ber. C 77.16, H 5.30, N 8.19.

Gef. » 77.38, » 5.54, » 8.29.

Chlorhydrat. Ebenso wie das Chlorhydrat des Propyläthers gewonnen. Schmp. 177–178°; in Wasser sehr leicht löslich.

0.2003 g Sbst.: 0.1371 g AgCl.

$C_{11}H_{10}ONCl$. Ber. Cl 17.09. Gef. Cl 16.93.

Goldsalz. Gelb, in Wasser ziemlich schwer löslich. Schmp. 159–162°.

0.1054 g Sbst.: 0.0405 g Au.

$C_{11}H_{10}ONAuCl_4$ Ber. Au 38.58. Gef. Au 38.43.

Platinsalz. Orange, in Wasser mäßig löslich. Schmp. 196–197°.

0.2005 g Sbst.: 0.0524 g Pt.

$C_{22}H_{20}O_2N_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.95. Gef. Pt 26.13.

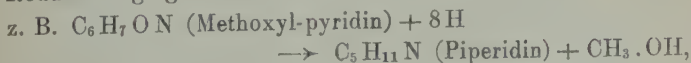
Chromat. Durch Mischen einer wäßrigen Suspension der Base mit konzentrierter wäßriger Chromtrioxyd-Lösung. Orangerot, in Wasser ziemlich schwer löslich. Sintert bei 125°, Schmp. 130° unter Zersetzung.

0.1753 g Sbst.: 0.0466 g Cr₂O₃.

$C_{11}H_{11}O_5NCr$. Ber. Cr 17.99. Gef. Cr 18.19.

3. Reduktion der Äther.

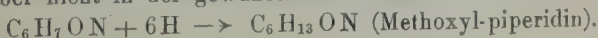
Die Reduktion der Äther nach Ladenburg mit Natrium und Alkohol führte nicht zu dem beabsichtigten Ergebnis. Es entstand als Hauptprodukt immer Piperidin, welches bei der Wasserdampfdestillation zuerst übergang und durch Überführung in das Chlorhydrat identifiziert wurde; als Nebenprodukte bildeten sich Piperideinäther. Die Reduktion ging also zum Teil zu weit:



zum Teil nicht weit genug:



verlief aber nicht in der gewünschten Weise:



Die Piperideinäther sind aus den letzten Wasserdampfdestillaten durch Zugeben von festem Alkali, Ausäthern und Destillieren zu gewinnen. Genauer untersucht haben wir den Methyläther. Daß es sich hier um Abkömmlinge des Piperideins und nicht des Piperidins handelt, ließ sich außer durch die Bestimmung des Wasserstoffs im Methoxyl-piperidein auch dadurch beweisen, daß die Äther beim Abdampfen mit Salzsäure durch Verseifung Oxy-piperidein-Chlorhydrat lieferten, welches sich vom Oxy-piperidin-Chlorhydrat im Wasserstoffgehalt und durch Schmelzpunkt und Krystallwassergehalt deutlich unterschied. Die Verseifung der Äther durch Säuren war besonders gut beim Phenoxyl-piperidein am Auftreten des charakteristischen Phenolgeruches zu beobachten; die Piperideinäther selbst riechen piperidinartig. Das aus den Salzen in Freiheit gesetzte Oxy-piperidein ließ sich nicht destillieren. Es erstarrte, auch bei Luftabschluß, allmählich zu einer Gallerte. Möglicherweise lagerte es sich hierbei in γ -Piperidon um.

γ -Methoxyl-piperidein. Wasserhelle, piperidinartig riechende Flüssigkeit, zieht leicht Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft an. Sdp. $61-65^{\circ}_{11\text{ mm}}$ (etwas unsicher, da mit nur kleiner Menge bestimmt).

0.2793 g Sbst.: 0.6489 g CO_2 , 0.2562 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. C 63.66, H 9.81.

Gef. » 63.36, » 10.03.

Methoxylpiperidin müßte 11.38% H enthalten.

Goldsalz. Durch genaues Neutralisieren der freien Base mit Salzsäure und sofortiges Zugeben von Goldchlorid. Rote, leicht zersetzliche Krystalle.

0.1622 g Sbst.: 0.0702 g Au.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ONAuCl}_4$. Ber. Au 43.52. Gef. Cl 43.28.

γ -Phenoxyl-piperidein. Gelbliche Flüssigkeit von Piperidin-geruch. Sdp. etwa $143-146^{\circ}_{13\text{ mm}}$.

γ -Oxy-piperidein-Chlorhydrat. Krystallisiert mit einem Mol Wasser, das es bei 10-stündigem Erhitzen im Vakuum auf 80° verliert. Schmelzpunkt des Hydrats $94-96^{\circ}$, des wasserfreien Salzes $147-149^{\circ}$, in Wasser sehr leicht löslich.

Hydrat: 0.1758 g Sbst.: 0.2499 g CO_2 , 0.1263 g H_2O . — 0.1739 g Sbst.: 13.7 ccm N (17.5° , 760 mm). — 0.3476 g Sbst.: 0.3260 g AgCl. — 0.0857 g Sbst.: 0.0099 g Krystallwasser. — 0.1962 g Sbst.: 0.0226 g Krystallwasser.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}, \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$.

Ber. C 39.07, H 7.88, N 9.12, Cl 23.09, H_2O 11.73.

Gef. » 38.77, » 8.04, » 9.11, » 23.20, » 11.55, 11.52.

Wasserfreies Salz: 0.1461 g Sbst.: 12.7 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1703 g Sbst.: 0.1797 g AgCl.

$C_5H_{10}ONCl$. Ber. N 10.33, Cl 26.16.

Gef. » 10.04, » 26.10.

4. γ -Amino-piperidin.

Wir reduzierten γ -Amino-pyridin, das nach Kinne¹⁾ aus Aminochelidamsäure dargestellt war, vorsichtig mit Natrium und Alkohol, behandelten das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf, dampften das Destillat mit Salzsäure ein, versetzten den Rückstand mit Natronlauge, isolierten die ätherlöslichen Bestandteile und destillierten sie fraktioniert. Sie enthielten neben Aminopiperidin unverändertes Aminopyridin und durch weitergehende Reduktion entstandenes Piperidin. Ersteres ließ sich aus der bei 170—190° übergehenden Fraktion als Chlorhydrat gewinnen. Die Ergebnisse unserer Untersuchung der Base decken sich mit den Angaben von Emmert und Dorn. Das Amino-piperidin reagiert stark alkalisch, ist sehr hygroskopisch und empfindlich gegen Kohlendioxyd und erwärmt sich stark beim Zusammenbringen mit Wasser. Es ist im Gegensatz zum Aminopyridin eine zweisäurige Base. Wir haben es erst oberflächlich untersucht.

Chlorhydrat. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Schmp. 333—334° unter Zersetzung.

0.1333 g Sbst.: 18.5 ccm N (16°, 747 mm).

$C_5H_{14}N_2Cl_2$. Ber. N 16.19. Gef. N 15.90.

Goldsalz. Gelbrot, in Wasser und Alkohol mäßig löslich.

0.0872 g Sbst.: 0.0442 g Au.

$C_5H_{14}N_2Au_2Cl_6$. Ber. Au 50.55. Gef. Au 50.69.

Platinsalz. Ockergelb, in Alkohol kaum, in Wasser etwas leichter löslich. Es scheidet sich daher aus alkoholischer Lösung sofort krystallinisch ab. Färbt sich oberhalb 240° braun, schmilzt bei 266—267° unter völliger Zersetzung.

0.1044 g Sbst.: 0.0398 g Pt.

$C_5H_{14}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 38.27. Gef. Pt 38.12.

5. Halogen-piperidine.

a) γ -Brom-piperidin-Bromhydrat. Wir erhitzen 3 g Oxy-piperidin mit 24 g 66-proz. Bromwasserstoffsäure 8 Stunden im Einschlußrohr auf 150°, brachten den Rohrinhalt zur Trockne und krystallisierten das hinterbleibende Bromhydrat aus Alkohol-Äther um. Ausbeute 4.5 g = 62%. In Wasser sehr leicht löslich. Schmp. 192—193°.

¹⁾ Siehe oben.

0.1658 g Sbst.: 0.1479 g CO_2 . — 0.1643 g Sbst.: 8.4 ccm N (18° , 758 mm).
— 0.1376 g Sbst.: 0.2107 g AgBr.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NBr}_2$. Ber. C 24.50, N 5.72, Br 65.26.

Gef. » 24.33, » 5.89, » 65.16.

γ -Brom-piperidin-Chlorhydrat. Durch Zersetzen des Bromhydrats mit nicht zu viel überschüssigem Natriumcarbonat in kalter wäßriger Lösung, Ausäthern, Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure, Eindampfen und Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther. Weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen; nicht hygroskopisch, Schmp. $188-189^\circ$.

0.1635 g Sbst.: 10.05 ccm N (18.5° , 751 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NBrCl}$. Ber. N 6.99. Gef. N 6.99.

Goldsalz. Orangegelbe Prismen, in Wasser mäßig löslich. Schmp. $171-172^\circ$.

0.1846 g Sbst.: 0.0722 g Au.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NBrAuCl}_4$. Ber. Au 39.12. Gef. Au 39.11.

Platinsalz. Gelbe, moosartig verwachsene Nadelchen, in Wasser ziemlich schwer löslich. Schmp. $213-214^\circ$.

0.1003 g Sbst.: 0.0265 g Pt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 26.45. Gef. Pt 26.42.

Auch ein Quecksilberdoppelsalz wurde dargestellt. Das freie γ -Brompiperidin haben wir bisher noch nicht isoliert.

b) γ -Jod-piperidin-Jodhydrat. Aus Oxy-piperidin durch fünfständiges Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure ($D = 1.96$) auf 150° im Einschlußrohr. Reinigung wie beim Brompiperidin-Bromhydrat. Ausbeute 6.9 g aus 2.7 g Oxy-piperidin = 76% . In Wasser sehr leicht löslich. Schmp. $170-172^\circ$. Nadelförmige Prismen.

0.1813 g Sbst.: 0.1196 g CO_2 , 0.0542 g H_2O . — 0.2195 g Sbst.: 8.6 ccm N (25° , 744 mm). — 0.1464 g Sbst.: 0.2023 g AgJ.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NJ}_2$. Ber. C 17.70, H 3.27, N 4.13, J 74.89.

Gef. » 17.99, » 3.35, » 4.34, » 74.69.

γ -Jod-piperidin-Chlorhydrat. Dargestellt wie das Chlorhydrat des γ -Brom-piperidins. Weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Schmp. $5-178^\circ$.

0.1448 g Sbst.: 0.1275 g CO_2 , 0.0565 g H_2O . — 0.1559 g Sbst.: 8.15 ccm N (23° , 746 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NJCl}$. Ber. C 24.24, H 4.48, N 5.66.

Gef. » 24.01, » 4.37, » 5.79.

Goldsalz. Rötlichgelbe Nadelchen, in Wasser wenig löslich. Schmp. 147° unter Zersetzung.

0.1288 g Sbst.: 0.0460 g Au.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NJAuCl}_4$. Ber. Au 35.79. Gef. Au 35.71.

Platinsalz. Kleine, sternförmig angeordnete, ockergelbe, in Wasser mäßig lösliche Nadeln. Schmp. 187° unter Zersetzung.

0.0917 g Subst.: 0.0217 g Pt.

$C_{10}H_{22}N_2J_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.46. Gef. Pt 23.66.

Auch hier ließ sich ein Quecksilberdoppelsalz darstellen.

γ -Jod-piperidin. Durch Zersetzen des Jodpiperidin-Jodhydrats mit Sodalösung in der Kälte und Ausäthern. Die von uns erst oberflächlich untersuchte Base ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Äther weniger, in Wasser schwer löslich. Sie reagiert alkalisch und ist in trockenem festem Zustande geruchlos; feucht riecht sie nach Piperidin und unreinem Acetamid. Beim Destillieren, auch im Vakuum, zersetzt sie sich. — In alkalischer Lösung spalten die Halogenpiperidine, wie zu erwarten war, leicht Halogenwasserstoff ab und gehen in Piperidein über.

Berichtigung.

Jahrgang 48, Heft 5, S. 408, 74 mm v. o. lies: »Salpetersäure«
statt »Schwefelsäure«.

Sitzung vom 31. Mai 1915.

Vorsitzender: Hr. E. Beckmann, Vizepräsident.

Nachdem das Protokoll der Sitzung vom 10. Mai genehmigt ist, macht der Vorsitzende der Versammlung die traurige Mitteilung, daß abermals eine Anzahl von Mitgliedern der Gesellschaft im Felde gefallen ist, und zwar die HHrn:

Kurt Friedrich, Jena,
R. Hollmach, Neukölln,
Dipl.-Ing. L. Honert, Schöningen,
Dr. C. Ottmers, Goslar,
M. Rothenbach, Charlottenburg,
Kurt Schaaf, Cöthen,
Dr. Ad. Stern, Mannheim,
Dr. Walter Volk, Berlin-Tempelhof,
Dr. Wetterkamp, Hüls, Kr. Recklinghausen.

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung der Toten von ihren Sitzen.

Das Eiserne Kreuz erhielten die HHrn.:

Dr. B. Alexander-Katz, Berlin; Prof. Dr. O. Brunck, Freiberg i. S.; Prof. Dr. H. v. Euler, Stockholm; Dr. F. Gajewski, Ludwigshafen a. Rh.; Dr. E. Lange, Köln-Mülheim; Prof. Dr. R. Marc, Jena; Dr. Kurt Meisenburg, Elberfeld; A. Michael, Erfurt; Privatdoz. Dr. J. Obermiller, Basel.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Mosimann, Werner, Bern;
Schaarschmidt, Dr. Alfred, Berlin.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Montgomery, Prof. Dr. J. P., Universität Alabama, Ala,
U. S. A. (durch F. Mylius und H. Jost);
Rack, Dr. E., Landwehrstr. 17, } Halle a. S. (durch C. Tu-
Riehm, Dr. E., Gütchenstr. 3, } bandt u. E. Erdmann);
Pfeiffer, Franz, Kettenhofweg 44, Frankfurt a. M. (durch
W. Will und F. Mylius).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. Fehling, H. v., Neues Handwörterbuch der Chemie, fortgesetzt von C. Hell und C. Häußermann. Bd. 9, Liefg. 6 und 7. Braunschweig 1915.
- 2133 Minovici, St., Vlahuta, E., Chimie Analitica. Vol. V.: Analiza biologica. Bukarest 1915. (Rumänisch.)

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

S. Gabriel: Über Darstellung und Verhalten einiger heterocyclischen Verbindungen. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
E. Beckmann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

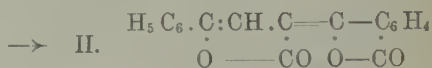
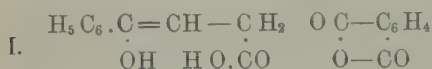
Mitteilungen.

116. W. Borsche und G. Heimbürger: Über Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure.

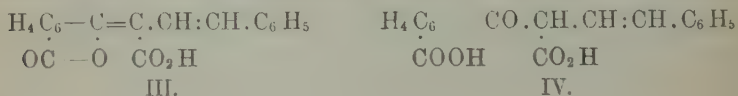
[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1915.)

Wenn man β -Benzoyl-propionsäure in Form ihres Na-Salzes mit Phthalsäure- und Essigsäureanhydrid erhitzt, reagiert sie in der Enolform als γ -Oxy-phenyl-isocrotonsäure (I.) und liefert das doppelt ungesättigte 1-Phthaliden-3-phenyl-crotonlacton (II.), das der eine von uns vor kurzem an dieser Stelle¹⁾ beschrieb:

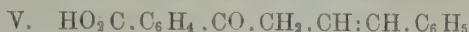


Wir haben nun zur Abrundung dieser Versuchsreihe auch noch die nicht hydroxylierte Phenyl-isocrotonsäure der gleichen Behandlung unterworfen und so glatt das erwartete Kondensationsprodukt, α -Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure (III.), erhalten.

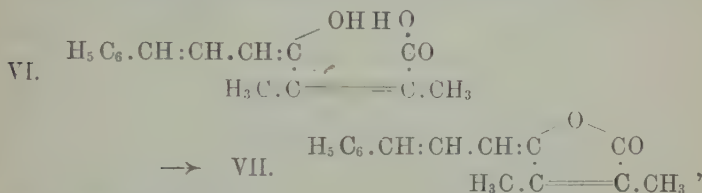


¹⁾ B. 47, 2708 [1914].

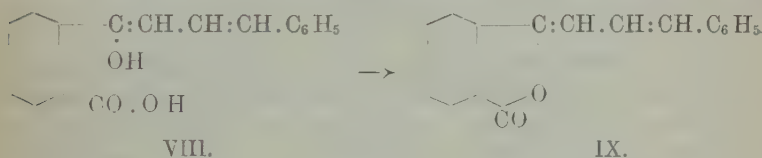
Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure kann aufgefaßt werden als Lacton der Enolform einer β, γ -ungesättigten β' -Ketonsäure, der α -Styryl-*o*-carboxybenzoyl-essigsäure (IV.). Sie sollte also nach Aufspaltung des Lactonringes CO_2 verlieren und sich in das zugehörige Keton, ω -Styryl-acetophenon-*o*-carbonsäure (V.),



verwandeln. Dabei bleibt dann freilich noch die Frage offen, ob diese nicht, weil β, γ -ungesättigt in Bezug auf das Keton-Carbonyl, entsprechend den Anschauungen von Thiele¹⁾ nur als Enol (VIII.) existieren und sich aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, ähnlich wie die Säure (VI.) aus Cinnamyliden-dimethyl-crotonlacton (VII.)²⁾:



alsbald zu Phthaliden-styryl-methan (IX.) lactonisieren wird:



Nach unseren Beobachtungen besteht in der Tat in dieser Hinsicht kein großer Unterschied zwischen beiden Verbindungen. Denn wenn auch unsere Säure sich in freiem Zustande einige Zeit zu halten scheint, so haben wir sie doch nicht mit Sicherheit als Keton charakterisieren können, sondern bei Versuchen in dieser Richtung sogleich Phthaliden-styryl-methan bzw. Derivate desselben erhalten, die keine Rückschlüsse auf die Konstitution des Ausgangsmaterials gestatteten.

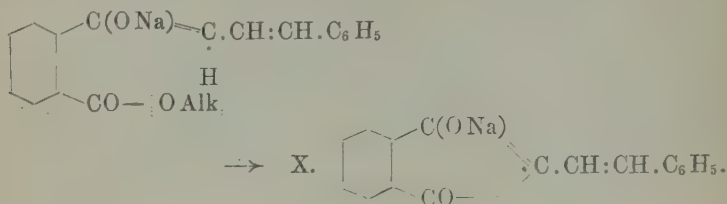
Phthaliden-styryl-methan bildet sich in kleinen Mengen bereits bei der Kondensation von Phenyl-isocrotonsäure und Phthalsäureanhydrid, reichlicher aus fertiger Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure bei vorsichtigem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt und, wie wir bei Esterifizierungsversuchen damit fanden, besonders glatt, wenn man sie mit alkoholischer Schwefelsäure kocht. Nach unseren früheren Erfahrungen am Phthaliden-*p*-tolyl-crotonlacton³⁾ hofften wir von ihm

¹⁾ A. 306, 240 [1899].

²⁾ Thiele l. c.

³⁾ l. c.

aus durch Anlagerung von Na-Methylat oder -Äthylat wenigstens zu beständigen Estern der unbeständigen ω -Styryl-acetophenon-o-carbonsäure gelangen zu können. Aber auch diese Ester erwiesen sich als außerordentlich veränderlich. Sie gaben den aufgenommenen Alkohol sogleich in anderer Richtung wieder ab und lieferten die Na-Verbindung des 2-Styryl-1.3-diketo-hydrindens (X.),



Experimentelles.

Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (III.).

18.4 g feingepulvertes und bei 110° getrocknetes phenyl-isocrotonsaures Natrium werden 12–14 Stunden mit 14.8 g Phthalsäureanhydrid und 20 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt¹⁾. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei sehr bald gelb und erstarrt beim Erkalten zu einem harten Kuchen, der erst mit 150 ccm Wasser, dann dreimal mit je 75 ccm Alkohol ausgekocht und schließlich auf dem Filter mit etwas Äther ausgewaschen wird. Man bekommt so etwa 12 g Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure, hinreichend rein für präparative Zwecke (Schmelzpunkt nicht ganz scharf oberhalb 245°). Eine weitere Menge davon, 2–3 g, scheidet sich aus den vereinigten alkoholischen Mutterlaugen allmählich ab, wenn man sie einengt und dann einige Tage im geschlossenen Gefäß sich selbst überläßt. Sie ist aber meist durch Phthaliden-styryl-methan verunreinigt und muß davon durch Lösen in Sodalauge oder Krystallisation aus Eisessig befreit werden. Das letzte Filtrat liefert bei völligem Verdunsten nur noch ein zühes, dunkelgelbes Harz.

Die rohe Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure bildet ein schwefelgelbes Pulver, das sich schwer in Alkohol und Chloroform,

¹⁾ Auch die Kondensation von Na-Phenyl-isocrotonat mit aromatischen Aldehyden läßt sich schon bei Wasserbad-Temperatur mit gutem Erfolg durchführen: 18.4 g Na-Salz, 12 g Benzaldehyd und 14 ccm Acetanhydrid ergaben nach 6-stündigem Erhitzen 11 g reiner Benzal-phenyl-isocrotonsäure (Schmp. 167 – 168°) und 1.2 g Diphenyl-butadien (Schmp. 148 – 149°).

leichter in Aceton oder siedendem Eisessig löst und daraus in feinen, gelben, bei 252° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Beim Betupfen mit SO_4H_2 färben sie sich orange.

0.1957 g Sbst.: 0.5293 g CO_2 , 0.0767 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 79.95, H 4.14.

Gef. » 79.67, » 4.38.

ω -Styryl-acetophenon-*o*-carbonsäure (α -*o*-Carboxyphenyl- δ -phenyl- α -oxy-butadien?), $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (V. bezw. VIII.).

Von der berechneten Menge verdünnter Sodalösung wird Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure namentlich bei gelindem Erwärmen leicht mit gelber Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder gefällt. Kocht man sie aber kurze Zeit mit einem Überschuß von Natriumcarbonat, so bekommt man beim Ansäuern nicht mehr das Ausgangsmaterial, sondern einen gelblichen, flockig-amorphen Niederschlag; er ballt sich unter CO_2 -Entwicklung schnell zu einem zähen Harz zusammen, das sich noch glatt in kalter Soda-lauge löst und allem Anschein nach die erwartete ω -Styryl-acetophenon-*o*-carbonsäure ist. Krystallisiert haben wir sie freilich auf keine Weise erhalten können, weder aus Alkohol, noch aus Äther, noch aus Benzol + Ligroin. Sie läßt sich aber durch Versetzen ihrer Eisessiglösung mit etwas Eisessig-Salzsäure oder durch kurzes Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure leicht in das gut krystallisierende Phthaliden-styryl-methan überführen. In soda-alkalischer Lösung vereinigt sie sich mit Diazobenzol zu einem Azokörper, der sich beim Ansäuern in roten, amorphen Flocken absetzt. Mit Phenyl-carbaminsäurehydrazid, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin liefert sie ebenfalls nur amorphe, nicht näher charakterisierbare Produkte.

Phthaliden-styryl-methan, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (IX.).

Phthaliden-styryl-methan entsteht, wenn auch in stark verunreinigter Form, wenn man Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf etwa 270° erhitzt. Man erhält eine braune, beim Erkalten größtenteils erstarrende Schmelze, die beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol reichlich gelbe, rundliche Krystallaggregate der carboxylfreien Verbindung liefert. Präparativ vorteilhafter gewinnt man diese aber, indem man Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure mit Alkohol und Schwefelsäure kocht (auf 10 g 90 bzw. 10 ccm), bis sie völlig in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten fallen etwa 80% der Theorie an Phthaliden-styryl-methan als hellgelbes Krystallpulver aus, der Rest bleibt, anscheinend durch etwas Phthaliden-phenyl-iso-

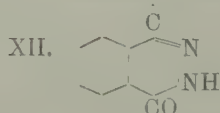
crotonsäure-ester verunreinigt, in den Mutterlaugen. Nach dem Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol schmilzt es bei 144—145°.

0.1521 g Sbst.: 0.4573 g CO₂, 0.0698 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.20, H 4.87.

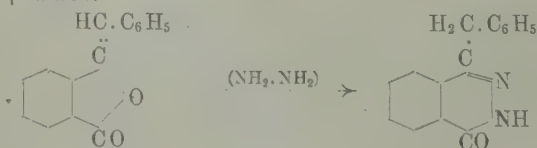
Gef. » 82.00, » 4.87.

Phthaliden-styryl-methan gibt beim Kochen mit Wasser, Alkohol und etwas Natriumcarbonat bald eine klare Lösung, aus der sich beim Ansäuern ein dunkelgelbes Harz (ω -Styryl-acetophenon-o-carbonsäure) abscheidet; ihre rote Farbe deutet darauf hin, daß die Phthaliden-Verbindung dabei bereits spurenweise zu Styryl-diketo-hydrinden umgelagert wird. In trockenem Chloroform addiert es glatt nur ein Molekül Brom. Das Dibromid bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in krystallinischer Form zurück; es ist praktisch unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, leicht in Chloroform, Eisessig oder Essigester. Aus letzterem setzt es sich beim Verdunsten in weißen, seidenglänzenden Nadeln ab, die sich bei 159—160° unter Aufschäumen verflüssigen. Durch Phenylhydrazin in Eisessig wird es auch bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht verändert. Mit Hydrazin verbindet es sich unter denselben Bedingungen zu einer schön krystallisierenden Substanz C₁₇H₁₃ON₂, die weder saure noch basische Eigenschaften besitzt, also kein substituiertes N-Aminophthalimid, sondern wahrscheinlich das Phthalazon (XII.) ist¹⁾:



Zu seiner Bereitung erwärmten wir 1 g Phthaliden-styryl-methan in 30 ccm Eisessig mit 1 g 90-prozentigem Hydrazinhydrat und 15 ccm Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbad. Dabei begannen sich bald gelbliche flache Nadeln aus der Flüssigkeit abzuscheiden, die nach dem Erkalten abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert bei 201° schmolzen.

¹⁾ Über eine verwandte Reaktion, Bildung von Benzyl-phthalazon aus Benzal-phthalid:



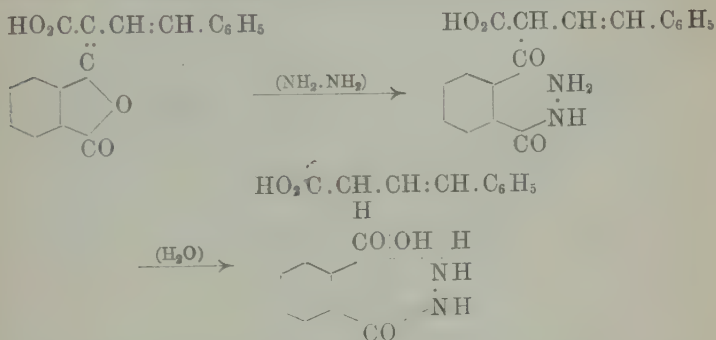
siehe Bromberg, B. 29, 1434 [1896].

0.2101 g Sbst.: 0.6012 g CO₂, 0.1063 g H₂O.

C₁₇H₁₃O N₂. Ber. C 77.81, H 5.38.

Gef. » 78.04, » 5.66.

Dieselbe Substanz bildet sich unter den gleichen äußeren Umständen auch direkt aus Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure und Hydrazinhydrat. Läßt man aber beide in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so findet man daneben noch etwas Phthalsäure-hydrazid, das bei der Anlagerung von Hydrazin an Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure durch »Säurespaltung« des Zwischenprodukts entstanden ist:



1.5 g Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure wurden mit der gleichen Menge Hydrazinhydrat in 30 ccm Alkohol einige Stunden erwärmt, danach mit einem geringen Überschuß von Salzsäure versetzt sich selbst überlassen. Das Gemisch war am nächsten Morgen zu einem Brei weißer Krystallnadeln erstarrt, der abgesaugt und mit heißer verdünnter Sodalösung ausgezogen wurde. Dabei blieb die Hauptmenge ungelöst; sie erwies sich nach dem Umkrystallisieren identisch mit dem Phthalazon aus Phthaliden-styryl-methan. Das alkalische Filtrat davon gab mit Salzsäure eine weiße, krystalline Fällung, die sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol löste und daraus in feinen, weißen Nadelchen absetzte. Sie gaben sich durch ihren über 300° liegenden Schmelzpunkt und ihren N-Gehalt als Phthalsäure-hydrazid¹⁾ zu erkennen:

0.1870 g Sbst.: 29 ccm N (17°, 745 mm).

C₈H₆O₂N₂. Ber. N 17.28. Gef. N 17.65.

2-Styryl-1.3-diketohydrinden, C₁₇H₁₂O₂ (X.).

6.2 g Phthaliden-styryl-methan werden in 125 ccm Methylalkohol suspendiert, 0.6 g Na in 60 ccm Methylalkohol hinzugefügt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis eine klare, dunkelrote Lösung

¹⁾ Försterling, J. pr. [2] 51, 376 [1895].

entstanden ist. Wird sie nach dem Erkalten salzsauer gemacht, so fallen violett gefärbte, amorphe Flocken aus, die bei weiterem Verweilen in der Mutterlauge allmählich weiß werden (Übergang des dem gefärbten Na-Salz entsprechenden Keto-Enols in das ungefärbte Diketon?) und aus heißem Alkohol in weißen, bei 162° schmelzenden Nadelchen herauskommen. Die Ausbeute daran beträgt etwa 90% der Theorie; sie vermindert sich um beinahe die Hälfte, wenn man den Methyl- durch Äthylalkohol ersetzt.

0.1667 g Sbst.: 0.5048 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

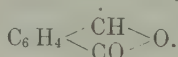
C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.20, H 4.87.

Gef. » 82.39, » 5.07.

Mit Hydroxylamin und Phenylcarbaminsäure-hydrazid vereinigt sich Styryl-diketohydrinden zu gut krystallisierenden Verbindungen die wir aber nicht näher untersucht haben. Durch Phenylhydrazin und Eisessig wird es in ein dunkelbraunes Harz verwandelt.

α -Phthalidyl- γ -phenyl-buttersäure-äthylester,

H₅C₂O₂C.CH.CH₂.CH₂.C₆H₅



Der glatte Übergang von Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure in Phthaliden-styryl-methan beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure veranlaßte uns, des Vergleichs halber auch die zugehörige gesättigte Lactonsäure, α -Phthalidyl- γ -phenyl-buttersäure, derselben Behandlung zu unterwerfen. Wir gewannen sie, indem wir 2 g der ungesättigten Verbindung mit der berechneten Menge Natriumcarbonat zusammen in 75 ccm warmem Wasser lösten. Nach dem Erkalten fügten wir etwas Pd-Kolloid hinzu und schüttelten mit Wasserstoff ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene phthaliden-phenylisocrotonsäure Natrium, das mit fortschreitender Reduktion vollkommen in Lösung ging. Salzsäure fällte die neue Säure als klare, gelbliche, zähflüssige Masse, die auch bei längerem Aufbewahren im Exsiccator nicht erstarrte und deshalb ohne weitere Reinigung mit alkoholischer Schwefelsäure verestert wurde. Der Ester blieb in rohem Zustande ebenfalls flüssig, wurde aber nach einmaliger Destillation unter 12 mm Druck schnell krystallin und ließ sich nun durch wiederholtes Umlösen aus Ligroin leicht weiter reinigen. Er bildete schließlich weiße, seiden-glänzende Nadelchen vom Schmp. 68—69°.

0.1380 g Sbst.: 0.3750 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₄. Ber. C 74.04, H 6.23.

Gef. » 74.11, » 6.44.

**117. Alfred Schaarschmidt: Eine neue Klasse gefärbter
Reduktionsprodukte von Benzoyl-1-anthrachinonen bzw.
Phthaloyl-2.3-benzophenonen, I.**

[I. Chem. Inst. d. Universit. u. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. zu Berlin.]

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 14. April 1915.)

In der vorhergehenden Abhandlung über Benzoyl-anthrachinone¹⁾ wurde bereits hervorgehoben, daß sich Benzoyl-1-anthrachinone durch ihr Verhalten sauren Reduktionsmitteln gegenüber scharf von den isomeren Benzoyl-2-anthrachinonen unterscheiden. Diese letzteren liefern hierbei in der Hauptsache ungefärbte Anthranolderivate. Dagegen sind die aus den 1-Isomeren unter gleichen Bedingungen erhaltenen Reduktionsprodukte intensiv blau bis blauviolett gefärbt und in Alkali unlöslich, ferner geben sie noch deutlich die Liebermannsche Reaktion, d. h. sie lösen sich in alkalischem Natriumhydrosulfit mit der typischen roten Farbe des Leuko-anthrachinons. Schon diese Befunde sprachen dafür, daß man es hier mit einer neuen Gruppe von Reduktionsprodukten der Anthrachinonreihe zu tun hat, in denen der Anthrachinonkern als solcher nicht verändert ist. Im Folgenden wird zunächst über die bisherigen Ergebnisse der aus Benzoyl-1-anthrachinonen erhaltenen neuen farbigen Reduktionsprodukte berichtet.

Löst man 3 g (= 1 Molekül) *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in 60 g kalter konzentrierter Schwefelsäure und gibt zu der nur ganz schwach gelb gefärbten Lösung bei Zimmertemperatur die einem halben Molekül Wasserstoff entsprechende Menge Aluminiumbronze, d. h. 0.09 g, so färbt sich nach kurzer Zeit die Lösung intensiv grün. Man rührt gut durch und erhält die Temperatur bei 20—30°. Nachdem alles Aluminium aufgelöst ist, was nach ca. 1½ Stunde der Fall ist, krystallisiert unmittelbar aus der Lösung ein aus smaragdgrünen feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, der über Glaswolle abgesaugt und mit eiskalter Schwefelsäure gewaschen wurde, bis die Schwefelsäure nur noch schwach grün gefärbt ablief. Die dunkelgrüne Mutterlauge enthält von dem Reduktionsprodukt noch viel gelöst und scheidet beim Stehen noch einen Teil davon ab. Will man alles Reduktionsprodukt gewinnen, so versetzt man die Reduktionslösung mit Eisstücken unter Außenkühlung so lange, bis ein grüner Niederschlag ausfällt und die verdünnte Schwefelsäure ungefärbt erscheint. Dies Produkt kann ebenso aufgearbeitet werden, wie im Folgenden für die

¹⁾ B. 48, 831 [1915].

grünen Krystalle beschrieben ist, die ihrer Reinheit wegen zunächst besprochen werden sollen.

Die erhaltenen Kryställchen sind im durchfallenden Licht smaragdgrün gefärbt, im auffallenden Licht zeigen sie prachtvollen rotvioletten Oberflächenglanz. Trägt man den Krystallbrei dieses »grünen Zwischenproduktes«¹⁾ jetzt in Wasser ein, so verwandeln sich die grünen Nädelchen in ein intensiv violettblaues, in Wasser oder der verdünnten Säure unlösliches Produkt, das abfiltriert, mit Wasser von ca. 50° säurefrei gewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde. Das Produkt beginnt bei 218° zu sintern und schmilzt bei 220—222°. Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1613 g Sbst.: 0.4820 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1971 g Sbst.: 0.5243 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1679 g Sbst.: 0.0685 g AgCl. — 0.1577 g Sbst.: 0.0651 g AgCl.

C ₂₁ H ₁₂ O ₃ Cl.	Ber. C 72.52,	H 3.48,	Cl 10.20.
	Gef. » 73.04, 72.55,	» 3.50, 3.38,	» 10.09, 10.21.
	im Mittel gef. » 72.80,	» 3.44,	» 10.15.

Dem Analysenresultat zufolge unterscheidet sich das Reduktionsprodukt vom Ausgangsmaterial nur durch einen Mehrgehalt von einem Atom Wasserstoff. Ehe jedoch die Frage nach der Konstitution des Reduktionsproduktes aufgeworfen wird, sollen seine Eigenschaften beschrieben werden. Das so erhaltene violettblaue Pulver löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, verdünnt man die Lösung langsam mit Wasser, so fällt zunächst wieder erst das »grüne Zwischenprodukt« aus, welches bei weiterer Verdünnung in das »blaue Endprodukt« übergeht. Die Konzentrationsgrenze der Schwefelsäure, oberhalb deren das »grüne Produkt« noch beständig ist, liegt bei einer Schwefelsäurekonzentration von ca. 50%. Verrührt man die noch mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte grüne Krystallmasse mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19, so bleibt die grüne Farbe erhalten, aber schon beim Waschen mit der konzentrierten Salzsäure werden die Krystalle mißfarbig, um schließlich in das »blaue Endprodukt« überzugehen. Es ist noch nicht gelungen, das »grüne Zwischenprodukt« in einwandfreier Weise zu isolieren, doch lassen die Eigenschaften des »blauen Endproduktes« schon gewisse Schlüsse auf seine Zusammensetzung zu, worauf im Folgenden noch zurückzukommen sein wird.

Wie bereits in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt wurde, geben alle bisher dargestellten Benzoyl-1-anthrachinon-Derivate diese

¹⁾ Dieses »grüne Zwischenprodukt« und das »blaue Endprodukt« werden im Folgenden zunächst kurz diese Bezeichnungen führen.

gefärbten Reduktionsprodukte. Das vorliegend dargestellte »grüne Zwischenprodukt« des *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinons nun zeichnet sich durch große Krystallisationsfähigkeit und relative Schwerlöslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure aus, wodurch eine leichte Trennung von der Reduktionslösung möglich ist. Aus diesem Grunde ist dieses Derivat zuerst untersucht worden.

Das »blaue Endprodukt«, auf das es hier also zunächst ankommt, bildet mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung bei raschem Erwärmen eine rotbraune Lösung, an deren Oberfläche sich bei Zutritt der Luft das blaue Ausgangsmaterial in Form eines blauen Häutchens regeneriert. Erwärmt man diese Küpenlösung länger, so verändert sich zwar die Küpenfärbung nicht augenfällig, aber die Lösung bildet in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft keine blaue Blume mehr und verhält sich jetzt ganz wie die eines einfachen ungefärbten Anthrachinonderivates. Baumwolle, die in die zuerst erhaltene Küpe eingetaucht wurde, erhielt nach dem Abquetschen und Waschen mit Wasser an der Luft eine ganz schwach blaue Färbung. Aus diesen Vorgängen in der Küpe folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß 1. in dem blauen Reduktionsprodukt die Ketogruppen des Anthrachinokernes unverändert erhalten geblieben sind, und daß 2. beim Erhitzen der Küpe eine Veränderung der die blaue Farbe des Ausgangsproduktes bedingenden Konfiguration stattfindet, ohne daß wie es scheint auch hierbei die Anthrachinonketogruppen weiter, als dies eben durch die Reduktion in der Küpe geschieht, verändert werden.

In organischen Lösungsmitteln ist das »blaue Endprodukt« wenig löslich, beim Aufsieden mit höher siedenden Lösungsmitteln findet scheinbar Zersetzung statt. Die in der Kälte entstehenden Lösungen zeigen je nach der Natur des Lösungsmittels charakteristische Farbenunterschiede und Fluorescenz-Erscheinungen. In aliphatischen wie aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Pyridin oder Dimethylanilin, erzeugen geringe Mengen prachtvoll scharlachrot fluoreszierende Lösungen, die im durchscheinenden Licht rot gefärbt sind. Demgegenüber sind die äthyl- und amylalkoholischen Lösungen intensiv blau gefärbt, ohne daß irgend eine Fluorescenz-Erscheinung zu beobachten wäre. Ebenso verhält sich der Körper beim Auflösen in Phenol, Anilin und Essigsäure, während Essigsäureanhydrid eine bläulichrote Lösung liefert, die deutlich rote Fluorescenz aufweist.

Es geht aus dem Verhalten diesen Lösungsmitteln gegenüber hervor, daß allgemein Solvenzien wie: aliphatische und aromatische

Kohlenwasserstoffe, Pyridin, Dimethylanilin, Essigsäureanhydrid rote Lösungen mit roter Fluoreszenz geben, während Lösungsmittel, die alkoholisches oder phenolisches Hydroxyl, die Carboxyl- oder die Aminogruppe enthalten, blaue Lösungen ohne Fluoreszenz-Erscheinungen liefern¹⁾. Bemerkenswert ist noch, daß die Farbe der roten Lösungen in Kohlenwasserstoffen usw. beim Versetzen derselben mit einigen Tropfen Alkohol oder Eisessig nach Blau umschlägt, wobei die rote Fluoreszenz völlig verschwindet.

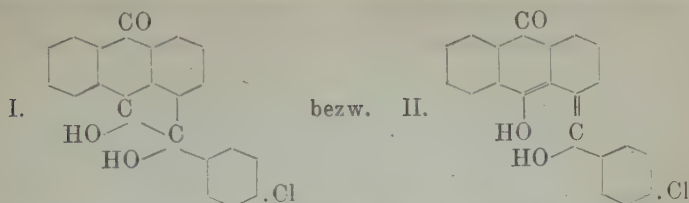
Die rot fluoreszierenden Lösungen verlieren bei mehrtägigem Stehen ihre Fluoreszenz und Farbe vollkommen, die blauen alkoholischen oder essigsauen Lösungen dagegen behalten ihre Farbe viel länger. Diese Farbänderungen dürften auf die Einwirkung des Lichtes zurückzuführen sein, es ist nämlich bei intensiver Einwirkung des Lichtes zumal dann, wenn sich das blaue Reduktionsprodukt in wäßriger Suspension befindet, eine deutliche Aufhellung von Blau nach Rot hin zu beobachten. Es scheint also, daß das Licht oxydierende Wirkung ausübt, und das Ausgangsmaterial allmählich regeneriert wird.

Verwendet man bei der Reduktion mehr Reduktionsmittel als oben angegeben, etwa die drei- bis vierfache Menge unter Steigerung der Reduktionstemperatur auf 40–50°, so scheidet sich aus der Lösung bei längerem Stehen Aluminiumsulfat ab, während das Reduktionsprodukt in Lösung bleibt. Gibt man die vom Aluminiumsulfat abfiltrierte Lösung auf Eis, so fällt ein harziger, blauer Niederschlag, der nach kurzer Zeit körnig wird und von der Hauptmenge der Schwefelsäure durch Filtration leicht getrennt werden kann. Die erhaltene Paste löst sich in Wasser in der Wärme mit blauvioletter Farbe. Auf Wolle und Seide erhält man aus dieser Lösung in der Wärme intensiv blaviolette Färbungen, wobei die Lösung fast völlig entfärbt wird.

Versucht man, auf Grund der Analysenergebnisse eine Vorstellung über die Konstitution des oben dargestellten blauen Reduktionsproduktes zu gewinnen, so stößt man zunächst auf die Schwierigkeit, die gefundene empirische Formel $C_{21}H_{12}O_3Cl$ in diesen einfachsten Verhältnissen strukturchemisch unterzubringen, wenn man die Annahme gelten lassen will, daß die Reduktion des *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinons innerhalb des Ketonmoleküls vor sich gegangen sei. Es wäre unter dieser Voraussetzung mindestens ein Mehr von einem Atom Wasserstoff auf ein Molekül Keton nötig, und die Zusammensetzung würde der Formel $C_{21}H_{13}O_3Cl$ (C 72.31, H 3.76, Cl 10.17 %) entsprechen.

¹⁾ Auf die Möglichkeit der Verwendung des blauen Endproduktes als Indicator auf Hydroxyl-, Amino- oder Carboxylgruppen mit Hilfe dieser Farbenercheinungen soll hier zunächst nur hingewiesen werden.

entsprechen, die auch durchaus innerhalb der Fehlergrenze der gefundenen Zahlen liegende Werte ergibt. Folgende Formeln I bezw. II

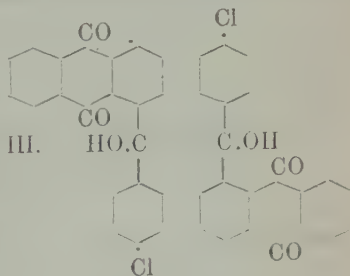


würden diesen Verhältnissen gerecht und die Reaktion stellte eine Art intramolekularer Pinakon-Reduktion dar. Gegen diese Formulierung sprechen aber folgende Gründe:

1. die blaue Farbe des Endproduktes, Formel I bezw. II, ließen eher ein rotes Produkt erwarten,
2. die Unlöslichkeit des blauen Endproduktes in Alkali,
3. die Fähigkeit des blauen Endproduktes, eine braunrote Küpe zu bilden, die sich leicht wieder zu dem blauen Produkt oxydiert.

Schon diese Hinweise zeigen, daß obige Formulierung wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Der Analysenbefund von $C_{21}H_{12}O_3Cl$ läßt aber noch eine zweite Möglichkeit zu, die Annahme nämlich, daß die Reduktion unter Verknüpfung zweier Moleküle Benzoylanthrachinon und Bildung zweier Hydroxylgruppen ebenfalls nach Art der Pinakon-Reduktion vor sich gegangen ist. Dies würde folgende Formulierung des blauen Endproduktes ergeben:

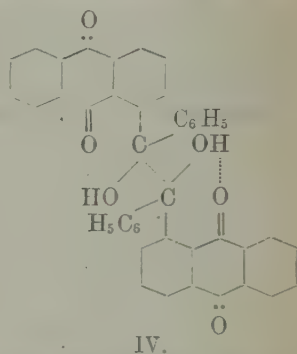


Diese Formel = $C_{42}H_{24}O_6Cl_2$ verlangt: C 72.52, H 3.48, Cl 10.20, während gefunden wurde im Mittel: » 72.80, » 3.44, » 10.15.

Diese Formulierung erklärt zunächst die Unlöslichkeit des blauen Produktes in Alkali. Ferner sind in ihr die Anthrachinonkerne als solche vorhanden, wodurch die Möglichkeit zur Bildung einer rotbraunen Küpe gegeben ist, die das Ausgangsmaterial regeneriert. Auch spricht für diese Formel die leichte Veränderlichkeit des Körpers durch Licht und Oxydationsmittel. Auffällig ist bei einem so hochmolekularen Gebilde der relativ niedrige Schmelzpunkt von 220—222°. Zieht man aber in Betracht, daß man hier mit leicht zersetzlichem Pinakon zu tun hat, so erklärt sich auch diese scheinbare Abweichung zugunsten der obigen Formel.

In färberischer Beziehung läßt obige Formel nach den bisherigen Erfahrungen in der Anthrachinonreihe ein Produkt erwarten, dessen Leukoverbindung Baumwolle gegenüber kaum nennenswerte Affinität zeigen dürfte. Auch hiermit stimmt das Verhalten des blauen Endproduktes überein, denn die Küpe zeigt, wie oben erwähnt, keine ausgesprochene Affinität zur Pflanzenfaser.

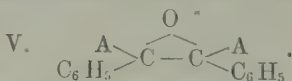
Fragt man sich unter diesen Voraussetzungen nach der Ursache der intensiven Färbung, so fällt zunächst als bemerkenswert auf, daß zwei zwar nicht phenolische, aber tertiäre Hydroxylgruppen in Nachbarschaft zu je einer Anthrachinonketogruppe stehen und zwar derart, daß die Möglichkeit zur Entstehung einer koordinativen Bindung unter Bildung eines Ringsystems vorhanden ist, mit dessen Bildung das Auftreten der intensiv blauen Färbung in Zusammenhang stünde. Diese Annahme würde in Einklang mit der von Werner aufgestellten Theorie der Beizenfarbstoffe¹⁾ stehen (vergl. Formel IV).



Das Analysenresultat läßt ferner die Annahme zu, daß man es hier mit einem typischen Chinhydron zu tun hat. Die völlige Unlöslichkeit der blauen Verbindung in Alkali, sowie das Verhalten in alkalischer Natriumhydrosulfitlösung dürften jedoch gegen diese Annahme sprechen.

Dem Verhalten des grünen Zwischenproduktes nach zu urteilen, liegt in ihm eine Schwefelsäureverbindung des blauen Reduktionsproduktes, also ein Beispiel von Halochromie vor.

Legt man dem blauen Endprodukt die Formel IV zugrunde, dann ist die Formulierung des grünen Produktes als Anhydroverbindung der blauen, bezw. als α -Pinakolinderivat nicht ganz von der Hand zu weisen (vergl. Formel V, in der A Anthrachinon bedeutet).



Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auf Poly-Ketone ähnlicher Konfiguration ausgedehnt werden.

Hrn. D. Irineu, der die Analysen ausgeführt hat, danke ich auch an dieser Stelle für seine eifrige Mithilfe.

¹⁾ Werner, B. 41, 1062 [1908], Zur Theorie der Beizenfarbstoffe: vergl. auch Pfeiffer, B. 44, 2653 [1911], Zur Kenntnis der Farblacke I.

118. A. Windaus und L. Hermanns: Über Cymarin, den wirksamen Bestandteil aus *Apocynum cannabinum*.

[Aus dem Institut für angew. medicin. Chemie der Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 10. Mai 1915.)

Der Extrakt aus kanadischem Hanf findet schon lange in Amerika als wirksames Mittel gegen Herzleiden und Wassersucht Verwendung. Zuerst haben Husemann¹⁾ und Schmiedeberg²⁾ Untersuchungen mit der Droge angestellt, ohne indessen das darin enthaltene Herzgift in reinem Zustande darzustellen. Im Jahre 1910 isolierte dann H. Finnmöre³⁾ aus der Wurzel von *Apocynum cannabinum* eine intensiv bitter schmeckende, krystallisierte Substanz vom Schmp. 165°, der er den Namen Cynotoxin und die Formel $C_{20}H_{28}O_6$ erteilte. Leider ist über diese Arbeit nur eine vorläufige Mitteilung erschienen. Fast gleichzeitig veröffentlichte W. C. Moore⁴⁾ eine ausführliche Abhandlung über die Bestandteile von *Apocynum androsemitolium*: Moore war es geglückt, aus diesem Material eine krystallisierte Substanz, das Apocynamarin, darzustellen, deren Schmelzpunkt zwischen 170—175° lag und der die Formel $C_{28}H_{36}O_6 + 2 H_2O$ zukommen sollte. Die physiologische Wirkung des Apocynamarins stimmte mit der des Cynotoxins vollkommen überein und war einer Digitalis-Wirkung gleich zu setzen.

Nach Moores Ansicht sind Cynotoxin und Apocynamarin identisch und stellen den natürlich vorkommenden wirksamen Bestandteil von *Apocynum cannabinum* und *androsemitolium* dar.

Spätere Untersuchungen haben indessen ergeben, daß diese letzte Annahme irrtümlich ist und daß Moore, der den Pflanzenextrakt mit Wasserdampf bei 100° behandelte, nicht das ursprüngliche Herzgift, sondern ein durch Pflanzensäuren gebildetes Zersetzungsprodukt in Händen hatte. Das reine unzersetzte Herzgift aus *Apocynum cannabinum* haben zuerst die deutschen Chemiker Taub und Fickewirth bereitet; ihr Verfahren, dessen Erfolg durch die Verwendung indifferenten Lösungsmittel zur Extraktion der Droge bedingt wird, ist folgendes⁵⁾: 1000 Tle. zerkleinerte Radix Apocyni cannabini werden so lange mit siedendem Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, bis die Droge ihren intensiv bitteren Geschmack völlig verloren hat. Der hellgelb gefärbte Auszug wird unter vermindertem Luft-

¹⁾ A. Pth. 5, 245 [1876]. ²⁾ A. Pth. 16, 161 [1888].

³⁾ P. Ch. S. 25, 77 [1909]. ⁴⁾ Soc. 95, 734 [1909].

⁵⁾ D. R.-P. 255537 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

druck eingeeengt, der sirupöse Rückstand in 1000 Tln. Alkohol aufgenommen und so lange mit Wasser von 50° versetzt, bis keine harzige Ausscheidung mehr erfolgt. Hierauf wird filtriert, das Filtrat mit basischer Bleiacetatlösung geklärt und nach dem Absitzen des Bleiniederschlages wiederum filtriert. Das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wird nunmehr filtriert und im Vakuum auf 100 Tle. eingeeengt. Dieser Rückstand wird mit Chloroform extrahiert, worin sich der wirksame Bestandteil der Droge leicht löst. Die Chloroformlösung wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat mit Äther versetzt, wodurch die Verunreinigungen ausgefällt werden. Auf Zusatz von Petroläther scheidet sich nunmehr die wirksame Substanz in Form eines farblosen amorphen Niederschlages aus, der aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Die so bereitete Substanz, die den Namen Cymarin erhalten hat, findet sich nicht nur in der Wurzel, sondern auch in der Rinde von *Apocynum cannabinum* und kann auch aus anderen Apocyneen, wie z. B. *Apocynum androsaemifolium* und *Apocynum venetum* extrahiert werden.

Die physiologische Wirkung des Cymarins ist ausführlich von Impens¹⁾ studiert worden, welcher fand, daß Cymarin pharmakologisch in die Gruppe der Digitalisstoffe gehört und noch stärker wirksam ist wie Apocynamarin: Auf Grund seiner Versuche schlug Impens die Verwendung des Cymarins als Cardiacum und Diureticum in der Therapie vor. Tatsächlich ist seither das Cymarin vielfach praktisch erprobt worden.

Während also das Cymarin medizinisch gründlich studiert worden ist, stehen chemische Untersuchungen an dieser interessanten Verbindung noch aus. Als darum vor einiger Zeit die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. sich bereit erklärten, dem einen von uns das Cymarin für eine chemische Untersuchung zur Verfügung zu stellen, haben wir diesen Vorschlag mit großer Freude angenommen. Wir wollen hier nochmals der Firma für das kostbare Material, das sie uns überlassen hat, unseren herzlichen Dank aussprechen.

Eigenschaften des Cymarins.

Das uns gelieferte Cymarin war leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther, etwas weniger löslich in kaltem Aceton und Methylalkohol, schwer löslich in Wasser und in Äther, unlöslich in Petroläther. Beim Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol erhält

¹⁾ Archiv d. ges. Physiologie **153**, 239 [1913]. S. auch M. Kuroda, Z. f. d. gesamte exper. Medizin **4**, 55 [1914].

man es in Form derber, farbloser Prismen, die je nach der Raschheit des Erhitzens zwischen 130—138° aufschäumen und einen außerordentlich bitteren Geschmack besitzen. Aus wäßrigem Aceton krystallisiert es ebenfalls in Prismen, die von etwa 120° an sintern und einige Grade höher aufschäumen. Dieses Aufschäumen wird durch Entweichen des gebundenen Krystall-Lösungsmittels hervorgerufen und stellt keinen eigentlichen Schmelzpunkt dar.

Cymarín ist rechtsdrehend. 1.6470 g Stbst. wurden zu 20 ccm Chloroform gelöst. $l = 200$ mm, $\alpha = +3.9^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +23.5^\circ$.

Gegenüber einigen Reagenzien zeigt Cymarín das folgende Verhalten: Mit konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid gibt es die Liebermannsche Cholestolprobe genau wie Cholesterin. Es kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid und Natronlauge unter Bildung einer tiefvioletten Lösung, deren Farbe beim Ansäuern mit Essigsäure in ziegelrot umschlägt. Gegen Eisenchlorid ist Cymarín indifferent. Es reduziert schwach ammoniakalische Silberlösung und liefert mit Nitroprussidnatrium die Legalsche Probe. Bemerkenswert ist es, daß Cymarín mit eisenhaltiger Schwefelsäure und Eisessig die Digi-toxinprobe von Keller-Kiliani¹⁾ zeigt.

Formel des Cymarins.

Um die Formeln für Cymarín und seine Abkömmlinge festzustellen, sind eine große Zahl Elementaranalysen nötig gewesen. Bei der Kostbarkeit des Cymarins und der schwierigen Zugänglichkeit seiner Derivate wäre die vollständige analytische Durcharbeitung nach den üblichen Methoden der Makroanalyse ausgeschlossen gewesen. Glücklicherweise steht jetzt für solche Fälle Pregls Mikroelementaranalyse zur Verfügung²⁾. Auf unsere Bitte haben Hr. Prof. Pregl und Hr. Dr. Lieb-Graz die Güte gehabt, in ausgedehnten Versuchsreihen das analytische Verhalten der Cymarínpräparate zu studieren und haben dadurch die Aufklärung des schwierigen Gebiets wesent-

¹⁾ Ar. 234, 273 [1896] und besonders 251, 567 [1913].

²⁾ Der Wert der Mikroanalyse liegt aber nicht nur darin, daß die Kleinheit der verfügbaren Substanzmenge kein Hindernis mehr bildet, sondern auch darin, daß man sich bei der kurzen Zeitdauer einer mikroanalytischen Bestimmung leichter entschließt, eine größere Anzahl von Analysen auszuführen. Letzteres war gerade in dieser Körperklasse erforderlich, weil die meisten der zu beschreibenden Verbindungen die Eigentümlichkeit haben, mit wechselnden Mengen von Krystall-Lösungsmitteln zu krystallisieren, und der Erfolg der Trocknung stets mit der darauffolgenden C-H-Bestimmung kontrolliert werden mußte.

lich gefördert. Wir sagen den genannten Herren für die uns geleistete Hilfe unseren wärmsten Dank.

Das aus Methylalkohol umkrystallisierte, lufttrockne Cymarin gibt bei der Elementaranalyse stets übereinstimmende Werte, aus denen sich das Atomverhältnis $C_{3.00}H_{4.67}O_1$ berechnet. Bekanntlich ist es bei so hochmolekularen Verbindungen, selbst wenn sie rein und einheitlich sind, außerordentlich schwierig, die richtige Formel abzuleiten¹⁾. Molekulargewichtsbestimmungen auf physikalischem Wege geben hier meist unsichere Resultate, weil häufig diese in Wasser wenig löslichen Stoffe äußerst hygroskopisch sind und neben Krystallwasser noch andere Krystall-Lösungsmittel enthalten, die nur sehr schwer vollständig entweichen. Beim Cymarin gelingt es indessen einige Anhaltspunkte zu finden, welche die richtige Formulierung erleichtern. Cymarin läßt sich nämlich in der Wärme mit Lauge titrieren, und zwar berechnet sich aus dem Verbrauch ein Äquivalentgewicht von 581. Ferner enthält das lufttrockne, aus Methylalkohol umkrystallisierte Cymarin 10.7 % Methoxyl, entsprechend 2 Methoxylgruppen für das gefundene Äquivalentgewicht. Von diesen zwei Methoxylgruppen findet sich die eine in Form von Krystall-Methylalkohol, der nach dem Trocknen im Vakuum bei 95° entweicht. Aus Analyse, Methoxylbestimmung und Titration lassen sich für das lufttrockne, aus Methylalkohol umkrystallisierte Cymarin noch zwei Formeln ableiten, die gleich gut mit den Versuchsergebnissen übereinstimmen, nämlich $C_{31}H_{48}O_{10} + \frac{1}{4}H_2O$ und $C_{30}H_{48}O_{10}$. Wir wollen unseren Formulierungen die erste Formel zugrunde legen. Beim Trocknen im Vakuum bei 95° erleidet das Cymarin einen Gewichtsverlust von 5.7 % und entspricht in seiner Zusammensetzung nunmehr der Formel $C_{30}H_{44}O_9$. Beim Trocknen entweichen also 1 Mol. Methylalkohol und $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser.

Auch aus wäßrigem Aceton krystallisiert Cymarin sehr schön; das so gewonnene Präparat enthält 5.2 % Methoxyl und entspricht der Formel $C_{30}H_{46}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$. Wie die Jodoformprobe ergibt, haftet ihm hartnäckig eine kleine Menge Aceton an, die indessen auf das Resultat der Analyse ohne Einfluß ist. Beim Trocknen im Vakuum erleidet es einen Gewichtsverlust von 6.45 % und entspricht dann ebenfalls der Formel $C_{30}H_{44}O_9$.

L. Cymarin, aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert, lufttrocken: 4.633 mg Sbst.: 10.97 mg CO_2 , 3.46 mg H_2O . — 4.505 mg Sbst.: 10.605 mg CO_2 , 3.34 mg H_2O .

¹⁾ s. hierzu Feist, B. **33**, 2070 [1900] und Heffter u. Sachs, Bio. Z. **40**, 99 [1912], Anmerk. 2 und namentlich Kiliani, B. **31**, 2457, 2461 [1898].

$C_{31}H_{48}O_{10} + \frac{1}{4}H_2O$. Ber. C 63.60, H 8.36.
Gef. » 63.52, 63.50, » 8.36, 8.21.

Methoxylbestimmung: 4.123 mg Sbst.: 3.36 mg AgJ. — 4.300 mg Sbst.: 3.465 mg AgJ.

$C_{31}H_{48}O_{10} + \frac{1}{4}H_2O$. Ber. $2(OCH_3)$ 10.61. Gef. $2(OCH_3)$ 10.77, 10.65.

Gewichtsverlust beim Trocknen: 4.043 mg Sbst. verloren im Vakuum bei 85° 0.230 mg.

$C_{31}H_{48}O_{10} + \frac{1}{4}H_2O$.

Ber. $CH_3OH + \frac{1}{4}H_2O$ 6.24. Gef. $CH_3OH + \frac{1}{4}H_2O$ 5.69.

II. Cymarin, bei 95° im Vakuum getrocknet: 6.253 mg Sbst.: 15.11 mg CO_2 , 4.58 mg H_2O . — 4.175 mg Sbst.: 10.075 mg CO_2 , 3.03 mg H_2O .

$C_{30}H_{44}O_9$. Ber. C 65.66, H 8.09.

Gef. » 65.90, 65.81, » 8.20, 8.12.

III. Cymarin, aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert, lufttrocken: 4.612 mg Sbst.: 10.58 mg CO_2 , 3.45 mg H_2O . — 4.85 mg Sbst.: 10.30 mg CO_2 , 3.32 mg H_2O .

$C_{30}H_{46}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 62.57, H 8.23.

Gef. » 62.56, 62.63, » 8.37, 8.28.

Methoxylbestimmung: 4.475 mg Sbst.: 1.760 mg AgJ. — 5.066 mg Sbst.: 1.925 mg AgJ.

$C_{30}H_{46}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. $1(OCH_3)$ 5.39. Gef. $1(OCH_3)$ 5.20, 5.02.

Gewichtsverlust beim Trocknen: 5.551 mg Sbst. verloren im Vakuum bei 80° 0.358 mg.

$C_{30}H_{46}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. $1\frac{1}{2}H_2O$ 4.70. Gef. $1\frac{1}{2}H_2O$ 6.45.

Der zu hohe Gewichtsverlust beim Trocknen ist augenscheinlich durch das Entweichen des anhaftenden Acetons bedingt; dem Gewichtsverlust und der Stärke der Jodoformprobe würde etwa ein Gehalt an $\frac{1}{5}$ Mol. Aceton entsprechen. Die Formel $C_{30}H_{46}O_{10} + \frac{1}{2}$ Mol. $H_2O + \frac{1}{5}$ Mol. $CH_3.CO.CH_3$ stimmt mit den gefundenen Analysenwerten überein.

IV. Das im Vakuum bei 95° getrocknete Cymarin zieht beim Liegen an der Luft Feuchtigkeit an, und zwar in einer Menge, die $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O entspricht. 3.813 mg Sbst. nahmen an der Luft 0.190 mg auf.

$C_{30}H_{44}O_9$. Ber. Gewichtszunahme für $1\frac{1}{2}H_2O$ 4.93.

Gef. » » » 4.75.

4.003 mg Sbst.: 9.245 mg CO_2 , 3.01 mg H_2O . — 4.130 mg Sbst.: 9.59 mg CO_2 , 3.20 mg H_2O .

$C_{30}H_{44}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 62.57, H 8.23.

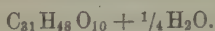
Gef. » 62.99, 63.33, » 8.39, 8.67.

Methoxylbestimmung: 3.950 mg Sbst.: 1.668 mg AgJ.

$C_{30}H_{44}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. $1(OCH_3)$ 5.39. Gef. $1(OCH_3)$ 5.58.

Titration: 0.6040 g aus Methylalkohol umkrystallisiertes Cymarin (lufttrocken) wurden in 60 cem Alkohol gelöst: je 10 cem, enthaltend 0.10066 g

Subst., wurden mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge 45 Minuten gekocht und ergaben dann durch Zurücktitrieren einen Verbrauch von 1.73 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge.



Ber. Äquivalentgewicht 585. Gef. Äquivalentgewicht 582.

Indessen muß hervorgehoben werden, daß man bei diesen Titrationen nur dann konstante Werte erhält, wenn man etwa die hier angegebenen Bedingungen einhält. Bei kurzem Kochen ist der Verbrauch an Alkali geringer, bei langem Kochen und bei Verwendung von viel überschüssiger Lauge tritt weitergehende Zersetzung ein und der Verbrauch an Alkali ist größer.

Spaltung des Cymarins mit verdünnten Säuren.

Nach Analogie mit den anderen im Pflanzenreich vorkommenden Herzgiften ist es von vornherein wahrscheinlich, daß auch das Cymarin ein Glykosid ist. Indessen kann man bei unvorsichtigem Arbeiten leicht die Glykosidnatur des Cymarins übersehen. Wird nämlich Cymarin mit Säuren gekocht, so wird der zunächst abgespaltene Zucker rasch in ein unlösliches Harz verwandelt und ist damit dem Nachweis entzogen. Eine ganz ähnliche Beobachtung hat Kiliani¹⁾ jüngst am Digitoxin gemacht und dadurch die unrichtige Angabe Schmiedebergs, Digitoxin sei kein Glykosid, aufgeklärt.

Wird Cymarin in der Kälte mit Salzsäure gespalten, zerfällt es glatt in ein »Genin« und in einen Zucker.

Das »Cymarigenin« ist ein prachtvoll krystallisierender Stoff. er enthält keine Methoxylgruppe mehr und verhält sich gegenüber Alkalien wie ein Lacton. Nach Analyse und Titration besitzt es die Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Das von Moore dargestellte Apocynamarin, dem die Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ zukommen soll, ist mit Cymarigenin identisch. Von den 5 Sauerstoffatomen des Cymarigenins gehören zwei der Lactongruppe an, ein drittes findet sich als Hydroxyl, wie aus der Bildung eines schön krystallisierten Monobenzoats hervorgeht; von den beiden letzten Sauerstoffatomen gehört mindestens eines einer Carbonylgruppe an. Cymarigenin ist unlöslich in Sodalösung und kalter Kalilauge. Wird es mit $\frac{n}{10}$ -Lauge erwärmt, so liefert es das Alkalisalz einer Oxyssäure, die sehr leicht Wasser abspaltet. Das hierbei gebildete Lacton ist nicht identisch, sondern isomer mit dem Cymarigenin. Vermutlich ist dasjenige Hydroxyl, das ursprünglich mit dem Zuckerrest verbunden war, nunmehr zur Lactonbildung verwendet worden. Das neue Lacton »Isocymarigenin« besitzt die

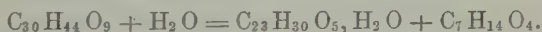
¹⁾ Ar. 251, 576 [1913].

Formel $C_{23}H_{30}O_5$ und gibt ebenso wie Cymarigenin ein krystallisiertes Monobenzoat.

Der aus dem Cymarin abgespaltene Zucker, die »Cymarose« läßt sich leicht in krystallisierter Form darstellen. Sie gibt die Kilianische Digitoxose-Reaktion und zeigt überhaupt eine ganz auffällige Übereinstimmung mit der Digitoxose; wir vermuteten daher zunächst, daß die beiden Stoffe identisch seien; indessen hat die genaue Untersuchung in der Krystallform und besonders in der Löslichkeit gegenüber Äther Unterschiede ergeben. Außerdem besitzt die Cymarose die Formel $C_7H_{14}O_4$, während der Digitoxose die Formel $C_6H_{12}O_4$ zukommt.

Der Zusammenhang zwischen den beiden Zuckern ist dann durch eine Methoxylbestimmung aufgeklärt worden. Cymarose enthält nämlich noch eine Methoxylgruppe und ist also der Methyläther eines Zuckers von der Formel $C_6H_{12}O_4$. Daß dieser Zucker $C_6H_{12}O_4$ wahrscheinlich Digitoxose ist, soll im experimentellen Teile auseinander gesetzt werden. Die Cymarose reduziert Fehlingsche Lösung und trägt daher den Methoxylrest an einer Alkoholgruppe und nicht an der Aldehydgruppe.

Auf Grund dieser Daten läßt sich mit Sicherheit sagen, daß die Spaltung des getrockneten Cymarins durch verdünnte Säuren nach folgender Gleichung verläuft:



3 g Cymarin wurden in 12 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einem Gemisch von 12 ccm Wasser und 6 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und 5—6 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Darauf wurde mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und der Alkohol im Vakuum über Schwefelsäure abgedunstet. Nach kurzer Zeit begann eine reichliche Abscheidung des schön krystallisierten Cymarigenins, das nach dem Stehen über Nacht abgesaugt wurde. Ausbeute 2 g. Über das Filtrat des Cymarigenins, das den Zucker enthält, siehe unter Cymarose.

Cymarigenin.

Das Cymarigenin ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Es krystallisiert aus 5 Tln. Methylalkohol und 10 Tln. Wasser in derben, perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen schmilzt es unter Aufschäumen gegen 171° ; doch ist der Schmelzpunkt von der Raschheit des Erhitzens abhängig. Das Cymarigenin schmeckt sehr bitter, es gibt die Liebermannsche Cholestol-Reaktion und reduziert schwach ammoniakalische Silber-

lösung, ferner bildet es mit Diazoniumsalzen Farbstoffe; mit Eisenchlorid tritt keine Reaktion ein; Methoxyl enthält es nicht. Pharmakologisch ist es noch wirksam.

Auch die Aufstellung der Formel für Cymarigenin ist sehr schwierig. Dies beruht darauf, daß das Cymarigenin mit Krystallwasser krystallisiert, welches schon zum Teil an trockner Luft, aber selbst im Vakuum bei 110° nun schwer vollständig entweicht. Für das lufttrockne Apocynamarin fand Moore 65.4 % Kohlenstoff und 8.1 % Wasserstoff, während sich für die Formel $(C_{23}H_{30}O_5 + 2H_2O)$ 65.36 % Kohlenstoff und 8.11 % Wasserstoff berechnen. Beim Trocknen im Vakuum verlor es 1.7 % an Gewicht und gab Zahlen (66.5 % Kohlenstoff, 8.1 % Wasserstoff), die auf den Verlust von $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser und die Formel $C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ passen. Diese Werte fanden auch wir für das lufttrockne, etwas verwitterte Material. Beim Trocknen im Vakuum auf 85° erleidet das Genin nur noch einen Gewichtsverlust von weniger als einem Prozent und entspricht nun der Formel $C_{23}H_{30}O_5 + \frac{1}{4}H_2O$. Erst bei langem Trocknen im Vakuum bei 115° erhält man Zahlen, die mit der Formel $C_{23}H_{30}O_5$ übereinstimmen.

4.135 mg Sbst. Cymarigenin (lufttrocken): 10.15 mg CO_2 , 2.98 mg H_2O .

$C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 66.79, H 8.04.

Gef. » 66.95, » 8.07.

5.498 mg Sbst. verloren bei 80° im Vakuum 0.050 mg.

$C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ Ber. $\frac{1}{4}H_2O$ 1.09. Gef. $\frac{1}{4}H_2O$ 0.91.

5.448 mg Sbst.: 13.44 mg CO_2 , 4.05 mg H_2O .

$C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{4}H_2O$. Ber. C 67.52, H 8.01.

Gef. » 67.28, » 8.32.

4.664 mg Sbst. verloren beim Trocknen bei 110° 0.398 mg.

$C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. $1\frac{1}{2}H_2O$ 6.54. Gef. $1\frac{1}{2}H_2O$ 6.62.

4.356 mg Sbst.: 11.375 mg CO_2 , 3.04 mg H_2O .

$C_{23}H_{30}O_5$. Ber. C 71.46, H 7.83.

Gef. » 71.22, » 7.81.

Titration: 0.2297 g Sbst. verbrauchten 5.4 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge.

Äquivalentgewicht $C_{23}H_{32}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (einbasisch). Ber. 413. Gef. 425.

Drehungsvermögen: 0.7330 g Sbst. wurden zu 25 ccm Methylalkohol gelöst. $l = 200$ mm, $d = 2.58$, $[\alpha]_D^{18} = +44.0^{\circ}$.

Monobenzoat des Cymarigenins: 0.5 g Cymarigenin wurden in 10 g Pyridin gelöst und mit 2 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser als klebrige Masse ausgefällt, die allmählich körnig wurde. Das Produkt ließ sich aus 10 Tln. Methylalkohol und 3 Tln. Wasser umkrystallisieren und gab dünne, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 230° .

4.726 mg Sbst. (lufttrocken): 12.01 mg CO₂, 3.10 mg H₂O. — 4.542 mg Sbst.: 11.57 mg CO₂, 2.985 mg H₂O.

C₃₀H₃₆O₇ + 1/2 H₂O. Ber. C 69.60, H 7.21.
Gef. » 69.47, » 7.34, 7.35.

4.279 mg Sbst. verloren bei 90° im Vakuum 0.104 mg.

C₃₀H₃₆O₇ + 1/2 H₂O. Ber. 1/2 H₂O 1.78. Gef. 1/2 H₂O 2.43.

0.1259 g Sbst.: 0.3281 g CO₂, 0.07989 g H₂O. — 4.342 mg Sbst.: 11.31 mg CO₂, 2.80 mg H₂O.

C₃₀H₃₆O₇. Ber. C 70.83, H 7.14.
Gef. » 71.08, 71.11, » 7.09, 7.22.

Anhydro-cymarigenin: Löst man Cymarigenin in Chloroform und leitet durch die Lösung mehrere Stunden trocknes Chlorwasserstoffgas, spaltet das Cymarigenin Wasser ab und liefert eine neue Verbindung von der Formel C₂₃H₂₈O₄, das Anhydro-cymarigenin. Zur Isolierung des Produkts wird das Chloroform zunächst mit Wasser gewaschen, verdunstet und der Rückstand in Methylalkohol gelöst. Es scheiden sich dann allmählich und in geringer Menge Krystallrosetten ab, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden. In reinem Zustand ist die Verbindung schwer löslich in Methylalkohol und schmilzt bei 246° unter Zersetzung.

4.508 mg Sbst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 12.40 mg CO₂, 3.15 mg H₂O.

C₂₃H₂₈O₄. Ber. C 74.96, H 7.66.
Gef. » 75.02, » 7.82.

Isocymarigenin.

1 g Cymarigenin wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit 50 ccm n/10-Lauge 1 Stunde unter Rückfluß gekocht; dann wurde die Lösung mit überschüssiger Salzsäure angesäuert und im Vakuum konzentriert. Es schieden sich dann schöne Krystalle ab, die aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert wurden und so in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 239° erhalten wurden. Das Isocymarigenin verhält sich gegenüber Sodalösung und Kalilauge wie Cymarigenin; es ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther leicht löslich, in Wasser, Äther und Petroläther fast unlöslich; die Cholestolprobe gibt es nicht mehr in typischer Weise.

Für das lufttrockne Isocymarigenin erhält man Zahlen, die auf die Formel C₂₃H₃₀O₅ + 1 1/2 H₂O stimmen. Beim Erhitzen im Vakuum auf 85° erhält man bisweilen Zahlen für die Formel C₂₃H₃₀O₅ + H₂O. Meist wird noch mehr Wasser abgespalten, und die Analyse stimmt etwa auf C₂₃H₃₀O₅ + 1/2 H₂O. Bei langem Trocknen geht allmählich noch mehr Wasser fort.

Isocymarigenin (lufttrocken): 4.296 mg Sbst.: 10.495 mg CO₂, 3.185 mg H₂O. — 4.446 mg Sbst.: 10.83 mg CO₂, 3.17 mg H₂O.

$C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 66.79, H 8.04.
Gef. » 66.63, 66.44, » 8.30, 7.98.

4.734 mg Sbst. verloren bei 85° 0.206 mg.

$C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gewichtsverlust für $1H_2O$. Ber. 4.36. Gef. 4.35.

4.528 mg Sbst. (getrocknet bei 85°): 11.60 mg CO_2 , 3.37 mg H_2O . —
0.1180 mg Sbst.: 0.3017 g CO_2 , 0.0881 g H_2O .

$C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 69.83, H 7.90.
Gef. » 69.87, 69.73, » 8.33, 8.36.

Titration: 0.2838 g Sbst. verbrauchten in der Wärme 7.4 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge.

Äquivalentgewicht $C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. 395. Gef. 383.

Durch Erhitzen mit starker Lauge werden Cymarigenin und Isocymarigenin in gelbgefärbte, amorphe Produkte verwandelt. Mit Ketonreagenzien treten Cymarin, Cymarigenin und Isocymarigenin in Reaktion. Doch sind die betreffenden Kondensationsprodukte wegen ihres geringen Krystallisationsvermögens schwierig zu reinigen.

Cymarose.

Das Filtrat des Cymarigenins wurde fünfmal mit Chloroform ausgeschüttelt, mit Silbercarbonat von der Salzsäure befreit und im Vakuum bei 36° eingedampft. Der erhaltene Zuckersirup reduzierte beim Erwärmen Fehlingsche Lösung und hatte noch einen stark bitteren Geschmack. Zur Reinigung wurde er wiederholt mit Äther ausgekocht. Hierbei ging der Zucker in den Äther über und wurde aus der ätherischen Lösung mit Petroläther ausgefällt. Das ausgefällte Material wurde mit Wasser behandelt, wobei meist etwas Cymarigenin ungelöst blieb; die Lösung wurde filtriert, eingedampft und die Behandlung mit Äther, Petroläther wiederholt. Auf diesem Wege gelang es die Cymarose in reinem Zustande und frei von bitter schmeckenden Bestandteilen zu erhalten. Sie krystallisiert in farblosen feinen Prismen vom Schmp. 88°. Beim Eindunsten einer Acetonlösung scheidet sie sich in feinen Nadelchen am Glase ab. Die Cymarose ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, schwer löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Benzol. Sie reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen. Beim Eindampfen in Gegenwart von Säuren zersetzt sie sich, wobei zunächst Grünfärbung, nachher Braunfärbung eintritt.

Die nahe Verwandtschaft zwischen Digitoxose und Cymarose ergibt sich aus Folgendem: Für Digitoxose ist die Formel $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.CHO$ abgeleitet worden¹⁾, weil der Zucker kein Osazon gibt und sich unter bestimmten Bedingungen zu Essigsäure oxydieren läßt. Cymarose verhält sich gegenüber Phenylhydrazin ebenso und gibt gleichfalls bei der Oxydation Essigsäure; sie be-

¹⁾ Kiliani, B. 38, 4040 [1905].

sitzt also dieselbe Struktur wie Digitoxose. Weiterhin hat Kiliani¹⁾ vor einiger Zeit ausführlich die Farbenreaktionen der Digitoxose gegenüber Phloroglucin, Orcin ohne Eisensalz und mit Eisenchlorid beschrieben. Durch die Güte des Hrn. Prof. Kiliani sind wir in den Besitz von Digitoxose gekommen und haben die Reaktionen mit Digitoxose und Cymarose neben einander angestellt, ohne einen Unterschied bemerken zu können. Wir glauben darum, daß die Cymarose der Methyläther der Digitoxose ist. Den direkten Übergang der Cymarose in Digitoxose haben wir allerdings nicht erreichen können, weil Cymarose sich beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure zersetzt.

Analyse²⁾ 4.787 mg Sbst.: 9.10 mg CO₂, 3.70 mg H₂O.

C₇H₁₄O₄. Ber. C 51.81, H 8.70.

Gef. » 51.84, » 8.65.

Methoxylbestimmung: 4.330 mg Sbst.: 6.02 mg AgJ.

C₇H₁₄O₄. Ber. 1(OCH₃) 19.14. Gef. 1(OCH₃) 18.36.

Spaltung des Cymarins mit Alkalien.

Wird das Cymarin mit Alkalien erwärmt, wird weder die Methoxylgruppe noch der Zucker abgespalten, sondern nur der im Cymarin vorhandene Lactonring aufgesprengt: C₃₀H₄₄O₉ + H₂O = C₃₀H₄₆O₁₀. Die gebildete Oxsäure, die Cymarinsäure enthält eine Methoxylgruppe und gibt auch die Keller-Kilianische Digitoxose-Reaktion, ebenso wie auch die anderen Farbenreaktionen des Cymarins; sie scheint keine Neigung zu besitzen, in ein Lacton überzugehen. Wird sie mit Säuren behandelt, so liefert sie neben Cymarose nicht Cymarigenin, sondern sofort das isomere Lacton, das Isocymarigenin.

2 g Cymarin wurden mit 50 ccm ¹¹/₁₀-Kalilauge ³/₄ Stunden über freier Flamme erhitzt, dann wurde nach dem Abkühlen mit 50 ccm ¹¹/₁₀-Salzsäure neutralisiert, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit 100 ccm Chloroform gut durchgeschüttelt. Die hierbei ausfallende Substanz wurde nach 24 Stunden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Sie läßt sich aus Aceton-Wasser oder aus Essigäther-Petroläther umkrystallisieren und liefert so farblose Prismen vom Schmp. 168°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, schwer löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Sie reagiert sauer und löst sich schon in kalter Sodalösung auf; Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Physiologisch ist das Produkt unwirksam.

¹⁾ Ar. 251, 576 [1913].

²⁾ Wird der Zucker nicht sehr sorgfältig gereinigt, so behält er einen bitteren Geschmack und gibt bei der Analyse ein wenig zu hohe Kohlenstoffwerte. Vermutlich haftet ihm etwas Cymarigenin hartnäckig an.

4.488 mg Sbst. (lufttrocken): 9.87 mg CO_2 , 3.405 mg H_2O . — 4.301 mg Sbst.: 9.47 mg CO_2 , 3.14 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_{12}$. Ber. C 59.76, H 8.36.
Gef. » 59.98, 60.05, » 8.49, 8.17.

4.784 mg Sbst. verloren über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum 0.290 mg an Gewicht.

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_{12}$. Gewichtsverlust für $2\text{H}_2\text{O}$. Ber. 5.98. Gef. 6.06.

4.494 mg Sbst. (vakuumtrocken): 10.53 mg CO_2 , 3.28 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$. Ber. C 63.57, H 8.18.
Gef. » 63.90, » 8.17.

Beim Trocknen im Vakuum bei 110° erleidet die Cymarinsäure noch einen Gewichtsverlust von 1.75% und entspricht nunmehr in ihrer Zusammensetzung der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_9 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Methoxylbestimmung: 4.092 mg Sbst. (vakuumtrocken): 1.635 mg AgJ. — 4.720 mg Sbst.: 1.970 mg AgJ.

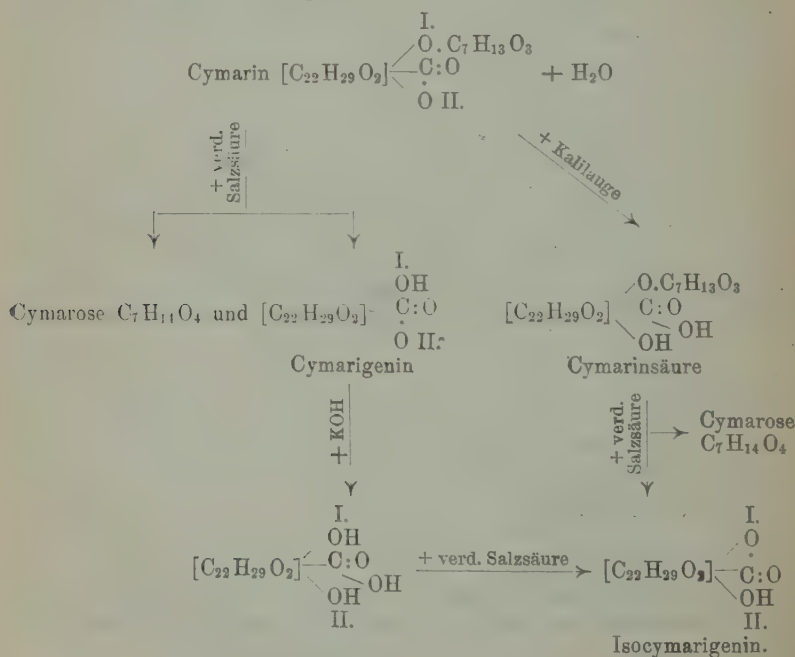
$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$. Ber. $1(\text{OCH}_3)$ 5.53. Gef. $1(\text{OCH}_3)$ 5.28, 5.51.

Titration: Während die Titration des Cymarins und des Cymarigenins wegen des Lactoncharakters dieser Verbindungen gewissen Schwierigkeiten unterliegt, läßt sich die Cymarinsäure in alkoholischer Lösung glatt titrieren.

0.1520 g Sbst. verbrauchten 2.7 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge.

Äquivalentgewicht $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$. Ber. 566. Gef. 563.

Die am Cymarin studierten Umsetzungen lassen sich durch folgende Formelbilder wiedergeben:



**119. A. Windaus und L. Hermanns: Über die
Verwandtschaft des Cymarins mit anderen Herzgiften
des Pflanzenreiches.**

[Aus dem Institut für angew. medizin. Chemie der Universität Innsbruck.]

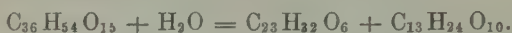
(Eingegangen am 10. Mai 1915.)

Die vorstehende Untersuchung hat ergeben, daß das Cymarin ein Glykosid ist, wie die anderen aus dem Pflanzenreiche isolierten Herzgifte. Ein Vergleich mit diesen führt zu bemerkenswerten Ergebnissen: Botanisch am nächsten stehen dem *Apocynum cannabinum* die *Strophantus*-Arten. Das *Strophantin* Kombé hat besonders Feist¹⁾ studiert und gefunden, daß es durch verdünnte Säuren leicht in *Strophantobiose*-methyläther und in *Strophantidin* zerlegt wird. *Strophantidin* und *Cymarigenin* zeigen nun eine ganz überraschende Ähnlichkeit; sie besitzen beide denselben Schmelzpunkt und dasselbe Drehungsvermögen und geben in derselben Weise die Liebermannsche Cholestolprobe²⁾. Durch vorsichtiges Behandeln mit Alkalien und nachheriges Ansäuern werden sie in Isomere verwandelt (*Strophantidinsäurelacton* und *Isocymarigenin*), die beide denselben Schmelzpunkt besitzen. Dieser verblüffenden Übereinstimmung sollen allerdings auch Verschiedenheiten gegenüberstehen. So stellt Feist auf Grund seiner Elementaranalysen für *Strophantidin* die Formel $C_{27}H_{38}O_7$ auf, während dem *Cymarigenin* die Formel $C_{23}H_{30}O_5$ zukommt; ferner weichen die von Feist bei der Titration erhaltenen Werte erheblich von den unseren ab. Endlich soll *Strophantidin* mit Pyridin und Benzoylchlorid kein faßbares Benzoat liefern, während beim *Cymarigenin* gerade diese Reaktion glatt verläuft. Wir haben uns darum entschlossen, einen direkten Vergleich zwischen *Cymarigenin* und *Strophantidin* durchzuführen. Dieser hat ergeben, daß alle scheinbaren Unterschiede zwischen den beiden Stoffen verschwinden, daß die Analysenwerte übereinstimmen und daß *Strophantidin*, genau wie *Cymarigenin*, ein prachtvoll krystallisierendes Benzoat gibt. Wir kommen zu dem wichtigen Schluß, daß das *Strophantidin* mit dem *Cymarigenin* identisch ist. Die beiden Herzgifte, *Strophantidin* Kombé und *Cymarin*, enthalten also

¹⁾ B. 33, 2069 [1900]. Siehe auch Heffter und Sachs, *Bio. Z.* 40, 83 [1912] und Brauns und Closson, *Ar.* 252, 317 [1914].

²⁾ Diese Reaktion ist für *Strophantidin* von Heffter und Sachs (loc. cit.) und für *Cymarigenin* (*Apocynamarin*) von Moore (*Soc.* 95, 734 [1909]) aufgefunden worden. Sie wird sich zu einer colorimetrischen Bestimmung des Cymarins und Strophantins verwenden lassen.

dasselbe zuckerfreie Spaltstück; und ein Unterschied besteht nur darin, daß dieses in dem einen Fall mit Strophantobiose-methyläther, im anderen Fall mit Digitoxose-methyläther verbunden ist. Für das von Feist studierte Strophantin läßt sich demgemäß aus seinen Spaltstücken die Formel $C_{36}H_{54}O_{15}$ ableiten, und die Hydrolyse verläuft vermutlich nach folgender Gleichung:



Es wird wichtig sein festzustellen, ob die pharmakologischen Wirkungen des Strophantins und des Cymarins qualitativ übereinstimmen¹⁾ und welchen Einfluß die Zuckerkomponente in quantitativer Hinsicht ausübt.

Auch ein Vergleich des Cymarins mit den Herzgiften aus *Digitalis purpurea* und *Antiaris toxicaria* ergibt enge Beziehungen. So hat sich die Digitoxose, die bisher nur im Digitoxin und in den Gemengteilen von Krafts »Gitalin« sicher nachgewiesen war²⁾, in Form eines Methyläthers im Cymarin wiedergefunden. Die zuckerfreien Spaltstücke des Antiarins³⁾ und Digitoxins⁴⁾ sind Oxylactone wie Cymarigenin und haben Formeln, die derjenigen des Cymarigenins nahestehen; so ist Antiarigenin, $C_{21}H_{28}O_5$, Digitoxigenin, $C_{22}H_{32}O_4$, Digitaligenin⁵⁾, $C_{22}H_{30}O_3$ und Strophantidin (Cymarigenin), $C_{23}H_{30}O_3$. Es scheint, daß diese zuckerfreien Spaltstücke ein sehr ähnliches Kohlenstoffskelett besitzen, das bei den einzelnen Verbindungen nur in verschieden hohem Grade mit Sauerstoff beladen ist. Es tritt also bei den gut untersuchten Herzgiften des Pflanzenreiches eine unerwartet nahe Verwandtschaft zutage.

Schließlich sei erwähnt, daß sich auch zwischen dem Cymarigenin und einem Herzgift des Tierreiches, dem Krötengift, gewisse, wenn auch weniger nahe Beziehungen ergeben. Bufotalin⁶⁾ und Cymarigenin sind beide Oxylactone und geben in derselben Weise die Cholestolprobe.

Das Kombé-Strophantidin haben wir nach den Angaben von Feist aus dem Strophantin Böhringer in einer Ausbeute von

¹⁾ Dieser Satz war bereits niedergeschrieben, als wir von der Arbeit von M. Kuroda (Zeitschr. f. d. gesamte experim. Medizin 4, 55 [1914]) Kenntnis erhielten. Hier wird gezeigt, daß das Cymarin dem Strophantin pharmakologisch sehr nahe steht.

²⁾ Kiliani, Ar. 233, 319 [1895]; 234, 486 [1896]; 252, 13 [1914].

³⁾ Kiliani, B. 46, 668 [1913].

⁴⁾ Kiliani, B. 32, 2198 [1899].

⁵⁾ Kiliani, B. 32, 2199 [1899].

⁶⁾ Wieland und Weil, B. 46, 3315 [1913].

45 % erhalten¹⁾. Es wurde aus wäßrigem Methylalkohol umkry-
stallisiert und zeigte denselben Schmelzpunkt und dasselbe Verhalten
gegenüber Lösungsmitteln und Reagenzien wie Cymarigenin. Auch
die Analysenwerte der beiden Verbindungen stimmen unter einander
überein. Die großen Schwierigkeiten, die die Elementaranalysen
wegen des Krystallwassers bieten, haben wir in der vorangehenden
Arbeit hervorgehoben.

4.540 mg Sbst. (im Vakuum bei 75° getrocknet): 11.21 mg CO₂, 3.29 mg
H₂O.

C₂₃H₃₀O₅ + 1½ H₂O. Ber. C 67.52, H 8.01.

Gef. » 67.34, » 8.11.

Bei der Titration haben wir wesentlich andere Zahlen ge-
funden wie Feist. Da die Differenz vermutlich durch die Ausführung
bedingt ist, wollen wir unsere Arbeitsweise genau beschreiben.

0.400 g (bei 80° getrocknetes) Strophantidin wurden in 40 ccm Alkohol
gelöst und am Rückflußkühler, der oben ein Natronkalkröhrchen trug,
45 Minuten mit 30 ccm ⁿ/₁₀-Lauge gekocht; dann wurde abkühlen gelassen,
mit Phenolphthalein versetzt und mit ⁿ/₁₀-Säure zurücktitriert. Bis zum Ver-
schwinden der Farbe waren 19.6 ccm nötig; der Verbrauch an ⁿ/₁₀-Lauge be-
trug also 10.4 ccm.

Äquivalentgewicht, C₂₃H₃₀O₅ + 1½ H₂O (einbasisch). Ber. 413.
Gef. 385.

Bei einem anderen Versuch betrug unter sonst gleichen Bedingungen die
Dauer des Kochens 80 Minuten und das gefundene Äquivalentgewicht 388.

Das Monobenzoat des Strophantidins wurde genau so be-
reitet wie dasjenige des Cymarigenins. Es krystallisiert in langen,
flachen Blättchen vom Schmp. 230° und ist mit dem Cymarigenin-
benzoat identisch.

4.213 mg Sbst. (im Vakuum bei 90° getrocknet): 11.00 mg CO₂, 2.71 mg
H₂O.

C₃₀H₃₈O₇. Ber. C 70.83, H 7.14.

Gef. » 71.21, » 7.20.

Endlich gibt Feist an, daß sich Strophantidin mit Kaliumper-
manganat zu einer Säure von der Formel C₂₇H₃₈O₉, der Strophant-
säure, oxydieren lasse. Auch diese Säure haben wir genau in der
gleichen Weise aus Cymarigenin und aus Strophantidin erhalten und
damit einen neuen Beweis für die Identität der beiden Stoffe gefunden.
Die von Feist aufgestellte Formel halten wir allerdings nicht für
richtig und glauben vielmehr, daß der Strophantsäure die Formel

¹⁾ Das für die Versuche notwendige Strophantidin ist uns von der Firma
C. F. Böhringer und Söhne, Waldhof-Mannheim, kostenlos überlassen
worden, wofür wir unseren verbindlichen Dank aussprechen.

$C_{23}H_{30}O_8$ zukommt. Vermutlich entsteht die zweibasische Säure $C_{23}H_{30}O_8$ in der Weise, daß in der dem Strophantidin entsprechenden Oxyssäure, $C_{23}H_{32}O_6$ eine Methylgruppe zu Carboxyl oxydiert wird.

Säure aus Cymarin: 4.130 mg Sbst. (bei 90° im Vakuum getrocknet): 9.65 mg CO_2 , 2.70 mg H_2O . Säure aus Strophantin: 3.976 mg Sbst.: 9.31 mg CO_2 , 2.59 mg H_2O .

$C_{23}H_{30}O_8$. Ber. C 63.56, H 6.96.
Gef. » 63.73, 63.86, » 7.32, 7.29.

Titration: 0.1007 g Sbst. verbrauchten 4.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge.

Äquivalentgewicht $C_{23}H_{30}O_8$ (zweibasisch). Ber. 217. Gef. 222.

Um unsere Formulierung zu erhärten, haben wir noch den Dimethylester der Säure mit Diazomethan in Acetonlösung bereitet und untersucht; er krystallisiert aus wäßrigem Methylalkohol in langen Nadeln und schmilzt bei 214°.

4.250 mg Sbst. (aus Cymarin): 10.15 mg CO_2 , 2.89 mg H_2O . — 4.346 mg Sbst. (aus Strophantin): 10.355 mg CO_2 , 2.965 mg H_2O .

$C_{25}H_{34}O_8$. Ber. C 64.90, H 7.41.
Gef. » 65.13, 64.98, » 7.61, 7.63.

Methoxylbestimmung: 4.200 mg Sbst. (aus Cymarin): 4.155 mg AgJ. — 4.245 g Sbst. (aus Strophantin): 4.175 mg AgJ.

$C_{25}H_{34}O_8$. Ber. 2(OCH₃) 13.42. Gef. 2(OCH₃) 13.07, 12.98.

120. C. Paal und Anton Schwarz: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platin- gruppe. XIII. Die Hydrogenisation des Äthylens mit kolloidalem Platin.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1915.)

Vor sechs Jahren berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Hartmann über die Hydrogenisation des Äthylens¹⁾ unter Verwendung des nach dem Verfahren von Paal und Amberger dargestellten kolloidalen Palladiums²⁾ als Wasserstoffüberträger. Nachdem schon vorher Paal und Gerum gezeigt hatten, daß zimtsaures Natrium durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart des nach obigem Verfahren dargestellten Platinhydrosols³⁾, wenn auch weniger rasch wie bei Verwendung von Palladiumhydrosol, zum

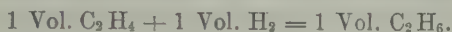
¹⁾ B. 42, 2239 [1909].

²⁾ B. 37, 132 [1904]; 38, 1398 [1905].

³⁾ B. 37, 126 [1904].

Natriumsalz der Hydrozimtsäure¹⁾ reduziert wird, haben wir, um die Brauchbarkeit auch des Platinhydrosols für katalytische Hydrierungen weiter zu prüfen und um die Wirkungen beider Hydrosole mit einander vergleichen zu können, die Reduktion des Äthylens durch gasförmigen Wasserstoff und Platinhydrosol ausgeführt und berichten nachstehend über diese schon vor längerer Zeit angestellten Versuche.

Der Reduktionsprozeß verläuft nach der Gleichung:



Wir führten die Versuche mit Mischungen gleicher Raumteile Äthylen und Wasserstoff teils in der Gasbürette, teils in dem von Paal und Gerum²⁾ beschriebenen, mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß aus. Die stattfindende Hydrogenisation wird durch die Volumabnahme, die der Menge des gebildeten Äthans gleich ist, in der Gasbürette gemessen. Die quantitative Reduktion zu Äthan hat stattgefunden, wenn das ursprüngliche Volumen des Gasgemisches auf die Hälfte zurückgegangen und dann Volumkonstanz eingetreten ist.

In den nachstehend zu beschreibenden Versuchen haben wir den Einfluß der Platinmenge und der Konzentration des Hydrosols auf den zeitlichen Verlauf der Hydrogenisation, sowie auch das Verhalten schon zu Hydrogenisationen gebrauchter Hydrosole geprüft. Alle Versuche fanden bei Zimmertemperatur und bei gewöhnlichem Druck statt. Bei den Versuchen im Schüttelgefäß ließen wir die Hydrogenisation teils im Ruhezustande, teils unter dem Einfluß der Schüttelbewegung sich vollziehen.

Das zu den Versuchen verwendete Äthylen gewannen wir aus Äthylenbromid, das wir in alkoholischer Lösung mit platinisiertem Zink behandelten. Es wurde in einem Gasometer aufgefangen, dessen Sperrwasser vorher mit Äthylen gesättigt worden war. Der Gasometer blieb unter Wasser aufbewahrt. Nach dreitägiger Aufbewahrung wurde er immer wieder mit frisch bereitetem Äthylen gefüllt. Das für Versuch I benutzte Äthylen enthielt 0.5 Vol.-Proz., das für die folgenden Versuche 2 Vol.-Proz. durch Brom nicht absorbierbares Gas. Als Katalysator diente ein Präparat von kolloidalem Platin, das in trockenem Zustande 58.7 % Platin neben protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid enthielt.

Versuche in der Gasbürette.

I. Versuch. Eine Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Gasbürette wurde mit 25 ccm Äthylen beschickt und unter Vermeidung

¹⁾ B. 41, 2281 [1908].

²⁾ B. 41, 813 [1908].

des Luftzutritts eine Lösung von 0.08 g kolloidalem Platin ($= 0.047$ g Pt) in 10.6 ccm Wasser eingesaugt. Infolge der Löslichkeit des Äthylens in Wasser ging das Volumen des Gases auf 23.6 ccm zurück. Wir ließen dann 25 ccm Wasserstoff zutreten, worauf die Bürette zur Vergrößerung der wirksamen Oberfläche des Hydrosols annähernd horizontal gelegt und in regelmäßigen Zwischenräumen mit der Hand geschüttelt wurde. Um eine Erwärmung des Gases zu vermeiden, wurde die Bürette nur am capillaren Ende oberhalb des Hahnes berührt. Die Reduktion begann sofort nach Zutritt des Wasserstoffs. Die an der Bürette von Zeit zu Zeit abgelesene Volumabnahme entspricht der Menge des entstandenen Äthans.

Zeit in Minuten:	1	2	5	7	10	25	35	50	95	160
Äthan in ccm:	0.2	1	2.6	3.6	5.6	14.6	18	20.4	22.4	24.2

Nach 160 Minuten war das Gasvolumen konstant geworden. Das Äthylen enthielt 0.5 % Verunreinigung. In 25 ccm sind also 24.87 ccm reines Gas enthalten. Zieht man ferner die Löslichkeit des Äthans in Wasser bzw. im Hydrosol, die erheblich geringer wie die des Äthylens ist und die für 10.6 ccm Hydrosol 0.42 ccm beträgt, in Rechnung, so erhält man ein Gasvolumen von 24.45 ccm, in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Volumabnahme. Temperatur und Barometerstand (17° , 736 mm) waren während des Versuchs gleich geblieben. Die Reduktion des Äthylens war also quantitativ vor sich gegangen.

II. Bei diesem Versuche haben wir die dem von Paal und Hartmann angewandten Palladiumhydrosol (0.05 g Pd) (l. c.) äquivalente Menge Platin ($= 0.0915$ g), die in 0.156 g des kolloidalen Platinpräparates enthalten ist, in 10 ccm Wasser gelöst und in die mit 25 ccm Äthylen beschickte Gasbürette eingesaugt. 0.8 ccm Wasser dienten zum Nachspülen des Hydrosols, worauf wir 25 ccm Wasserstoff zutreten ließen.

Im übrigen wurde wie im ersten Versuch verfahren.

Zeit in Minuten:	1	3	5	7	9	19	28	40	88
Äthan in ccm:	1.8	4.4	6.8	9.4	12.2	19.6	22.6	24	24.4

Das Äthylen enthielt 2 % Verunreinigung, bestand also aus 24.5 ccm reinem Äthylen. Temperatur und Barometerstand (17° , 732 mm) waren während des Versuchs konstant geblieben. Die Reduktion war also wieder quantitativ verlaufen.

Paal und Hartmann (l. c.) haben bei ihrem Versuch I, den sie unter den gleichen Bedingungen, mit demselben Gasvolumen und unter Anwendung einer 0.05 g Palladium entsprechenden Menge Palladiumhydrosol anstellten, die quantitative Reduktion des Äthylens in 70 Minuten erzielt. Vergleicht man das Ergebnis dieses

Versuchs mit denen der beiden vorstehend beschriebenen, so findet man, daß bei Anwendung annähernd gleicher Mengen Palladium (0.05 g) und Platin (0.047 g) in letzterem Falle etwas mehr als die doppelte Zeit zur Reduktion gleicher Volumina Äthylen unter denselben Versuchsbedingungen erforderlich ist. Bei Verwendung einer dem Palladium (0.05 g) äquiatomaren Menge Platin (0.0915 g) verläuft die Reduktion in ungefähr gleicher Zeit, in 70 Minuten bei Verwendung von Palladiumhydrosol, in 88 Minuten mit Platinhydrosol. Die drei Kurven der nachstehenden Figur 1 veranschaulichen den Verlauf des Versuchs I mit Palladium (l. c.) und der Platinversuche I und II.

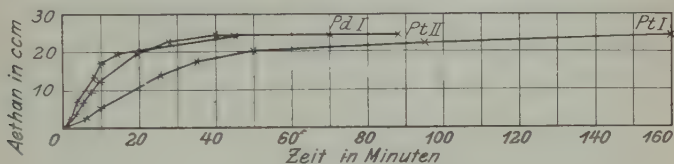


Fig. I.

Versuche im Schüttelgefäß.

Für die beiden folgenden Versuche III und IV dienten die in den beiden ersten Versuchen verwendeten Platinhydrosole als Katalysatoren.

III. Für den Versuch benutzten wir ein aus gleichen Raumteilen Äthylen und Wasserstoff bestehendes Gasmisch. Die 69 ccm fassende Schüttelente wurde mit Wasser gefüllt, dieses durch das Gasmisch verdrängt, das dann noch einige Zeit hindurchgeleitet wurde. Das Schüttelgefäß verbanden wir dann mit einer 81 ccm der Gasmischung enthaltenden Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit), so daß das Gesamtvolumen des Gases 150 ccm betrug. Hierauf wurde die im Versuch I benutzte kolloidale Platinlösung (0.047 g Pt) in das Schüttelgefäß eingesaugt. Die Reduktion setzte sofort ein. Während der ersten 118 Minuten blieb der Apparat in Ruhe, worauf geschüttelt wurde.

Zeit in Minuten:	3	5	38	43	58	88	118	133	148	178	208	273	358
Äthan in ccm:	3	5	12.2	13.2	16.2	20.5	24	30.4	36	43	48	54.4	69.6

Über Nacht unterblieb das Schütteln. Am andern Tag trat nach einstündigem Schütteln Volumkonstanz ein. Versuchsdauer einschließlich der Ruhezeit 22 Stunden.

150 ccm des angewandten Gasmisch (19°, 724 mm) = 130 ccm (0°, 760 mm), davon die Hälfte = 65 ccm Äthylen, abzüglich 2% Verunreinigung = 1.3 ccm ergaben 63.7 ccm reines Äthylen.

Anfangsvolumen in der Gasbürette 91 ccm (19°, 724 mm) = 78.93 ccm (0°, 760 mm). Endvolumen 17.5 ccm = 15.18 ccm (0°, 760 mm). Die Volum-

abnahme beträgt somit 63.75 ccm (0°, 760 mm). Hiervon ist in Abzug zu bringen das Volumen des in 10.6 ccm Hydrosol gelösten Äthans = 0.43 ccm. Es wurden somit 63.32 ccm Wasserstoff verbraucht und eine dem gleiche Menge Äthan (theoretisch 63.7 ccm) gebildet. Der Prozeß ist daher so gut wie quantitativ verlaufen.

IV. Der Versuch wurde in demselben Apparat und mit der gleichen Gasmenge (150 ccm) ausgeführt. Als Katalysator diente das im Versuch II benutzte Platinhydrosol (= 0.0915 g Pt), dessen Volumen nach dem Einsaugen und Nachspülen 12.8 ccm betrug. Die Reaktion begann sofort nach dem Einsaugen der Platinlösung. Während der ersten 15 Minuten blieb der Apparat in Ruhe, worauf die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt wurde.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25	50	90	135	195	225	375
Äthan in ccm:	4.4	6.8	8.8	12.3	13.4	24.5	33.4	42.6	53.2	59.6	62

Über Nacht wurde die Schüttelvorrichtung abgestellt und am andern Tag noch 2½ Stunden geschüttelt, worauf das Volumen konstant blieb.

Versuchsdauer einschließlich der Zeit, in der nicht geschüttelt wurde, 23¼ Stunden.

150 ccm des Gasgemisches (17°, 734 mm) = 133 ccm (0°, 760 mm), davon die Hälfte = 66.65 ccm abzüglich 2 % Verunreinigung = 1.35 ccm = 65.3 ccm reines Äthylen. Die Volumabnahme betrug 74.2 ccm, die sich aus 67 ccm (17°, 734 mm) und 7.2 ccm (18°, 734) = 59.23 + 6.4 = 65.65 ccm (0°, 760 mm) zusammensetzen. Rechnet man hiervon das im Hydrosol gelöste Äthan = 0.51 ccm ab, so sind 65.14 ccm Wasserstoff verbraucht und ebensoviel Äthan gebildet worden. Die Reduktion ist daher wieder quantitativ vor sich gegangen.

V. Der Versuch wurde mit der gleichen Menge Gasgemisch ausgeführt. Als Katalysator verwendeten wir diesmal eine frisch bereitete Lösung von 0.156 g kolloidalem Platin (= 0.0915 g Pt) in 10 ccm Wasser. Der Apparat blieb während der ganzen Versuchsdauer in Ruhe.

Zeit in Minuten:	2	4	6	9	13	18	28	63	103
Äthan in ccm:	5	6	8.4	11.4	15	20	25	31	38

Versuchsdauer 23¼ Stunden. Den im Gasgemisch vorhandenen 65.07 ccm reines Äthylen (0°, 760 mm) steht ein Verbrauch von 64.61 ccm (0°, 760 mm) Wasserstoff (korr.) in guter Übereinstimmung gegenüber.

In der nachstehenden Abbildung II ist der Verlauf der Äthanbildung in den Versuchen III, IV und V durch die entsprechend bezeichneten Kurven dargestellt. In Kurve III zeigt sich der Einfluß des Schüttelns auf die Beschleunigung der Reaktion im steileren Anstieg der Kurve von der 118. Minute ab. Der Einfluß des »Alterns« der Katalysatoren (Verwendung schon gebrauchter Hydrosole) ergibt sich aus einem Vergleich der Kurven III und IV mit V, in dem ein frisch vorbereitetes Hydrosol benutzt wurde. Obwohl bei diesem Versuche der Apparat in Ruhe blieb, während bei Versuch IV nach der

15. Minute geschüttelt wurde, verläuft die Äthanbildung z. B. in der 20. Minute bei Versuch V fast doppelt so schnell wie zur selben Zeit in Versuch IV.

Der Einfluß der Menge des Katalysators zeigt sich bei einem Vergleich der Kurve III (0.047 g Pt) mit den beiden anderen (0.0915 g Pt).

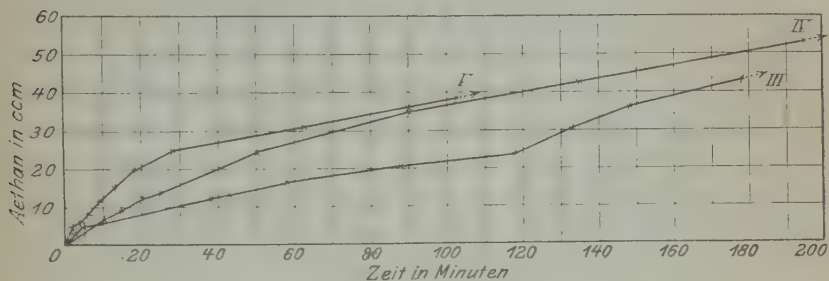


Fig. II.

VI. Dieser Versuch wurde genau wie der vorhergehende angestellt, nur mit dem Unterschiede, daß sofort nach dem Einsaugen des Hydrosols die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt wurde.

Zeit in Minuten: 3 5 10 17 21 30 40 50 95 154 200 280
 Äthan in ccm: 5.6 8 12 17 22 29 33 37.1 49.6 56.2 62.4 72

Nach dieser Zeit war der größte Teil des Wasserstoffes verbraucht. Der Apparat blieb dann über Nacht in Ruhe. Am andern Tag wurde noch kurze Zeit geschüttelt, worauf das Volumen konstant blieb. Angewandt 150 ccm (20°, 738 mm) = 132 ccm (0°, 760 mm), davon 66 ccm abzüglich 2 % Verunreinigung = 1.32 ccm = 64.68 ccm reines Äthylen.

Anfangsvolumen in der Burette 91 ccm (20°, 738 mm) = 80.01 ccm (0°, 760 mm). Endvolumen 17.6 ccm (20°, 738 mm) = 15.49 ccm (0°, 760 mm). Volumabnahme 64.52 ccm (0°, 760 mm). Nach Abrechnung des in 10 ccm Hydrosol gelösten Äthans = 0.4 ccm sind somit 64.12 ccm Wasserstoff verbraucht und ebensoviel Äthan gebildet worden.

VII. Im Anschlusse an den vorstehenden Versuch, in dem die 0.05 g Palladium äquivalente Menge Platin (0.0915 g), in 10 ccm Wasser gelöst, verwendet worden war, sollte nun festgestellt werden, in welcher Art die gleiche Menge Platin in stärkerer Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen würde. Es wurden daher 0.156 g kolloid. Platin = 0.0915 g Pt) in 2.5 ccm Wasser gelöst, in den 150 ccm Gasmischung enthaltenden Apparat eingesaugt und sofort geschüttelt.

Zeit in Minuten: 5 9 11 15 20 25 30 35 60 100 140 180
 Äthan in ccm: 5.6 11.3 14.7 20.5 26.5 32.5 37.5 41.5 52 60.9 67.3 70.5

Die Reduktion war in 4 Stdn. 25 Min. beendet.

150 ccm Gasmisch (15°, 736 mm) = 134.9 ccm (0°, 760 mm), davon 67.45 ccm — 1.35 ccm Verunreinigung = 66.1 ccm reines Äthylen. Volumabnahme 73.6 ccm (15°, 736 mm) = 66.2 ccm (0°, 760 mm), abzüglich 0.1 ccm gelöstes Äthan = 66.1 ccm verbrauchter Wasserstoff = Äthan, das in theoretischer Menge entstanden war.

Die beiden folgenden Versuche wurden ausgeführt, um die Wirkung sehr kleiner Platinmengen von verschiedener Konzentration auf die Geschwindigkeit der Hydrogenisation kennen zu lernen.

VIII. Für den Versuch diente ein Platinhydrosol, das in 10 ccm Lösung 0.156 g kolloidales Platin (= 0.0915 g Platin, äquiatomär mit 0.05 g Pd) enthielt und schon zu einem Reduktionsversuch gedient hatte. Von dieser Lösung wurde 1 ccm = 0.00915 g Pt genommen und möglichst verlustlos in den das Gasmisch enthaltenden Apparat eingesaugt, worauf sofort geschüttelt wurde.

Zeit in Minuten:	2	7	10	15	25	40	50	80	110	140	170
Äthan in ccm:	1.8	4.4	8.4	13.4	21.4	27.4	31.4	41.2	48.8	54.6	59.8

Nach Verlauf von 5 Stdn. 50 Min. war der Versuch beendet.

Das Gasmisch betrug bei diesem Versuch 157 ccm (17°, 734 mm) = 139.52 ccm (0°, 760 mm), davon 69.76 — 1.4 (2 % Verunreinigung) = 68.36 ccm reines Äthylen (0°, 760 mm).

Anfangsvolumen = 81.9 ccm (17°, 734 mm) = 72.33 ccm (0°, 760 mm).

Endvolumen = 5 » (17°, 739 ») = 4.44 » (0°, 760 »).

Somit 67.89 ccm Volumabnahme, abzüglich 0.02 ccm gelöstes Äthan = 67.87 ccm verbrauchter Wasserstoff = Äthan.

IX. Von dem ursprünglichen Hydrosol wurde wieder 1 ccm (= 0.00915 g Pt) genommen, diesmal aber mit 4 ccm Wasser verdünnt. Im übrigen wurde wie schon angegeben verfahren.

Zeit in Minuten:	1	4	8	13	18	23	28	38	48
Äthan in ccm:	3	5	8	11	14	16	21	23	25.5

Nach fünfständigem Schütteln waren 62.5 ccm Gas verbraucht, dann blieb der Apparat über Nacht in Ruhe. Am andern Tag wurde bis zur Volumkonstanz noch 2½ Stdn. geschüttelt. Versuchsdauer einschließlich der Ruhezeit 21½ Stunden. 150 ccm Gasmisch (16°, 735 mm) = 134.1 ccm (0°, 760 mm) 67.05 — 1.34 (Verunreinigung) = 65.71 ccm reines Äthylen (0°, 760 mm).

Volumabnahme = 65.45 ccm (0°, 760 mm), hiervon abgezogen 0.2 ccm gelöstes Äthan, ergibt 65.25 ccm verbrauchten Wasserstoff = Äthan.

In der Figur III sind die den Versuchen VI, VII, VIII und IX entsprechenden Kurven verzeichnet, die den Einfluß der Menge und der Konzentration des Katalysators auf den Verlauf der Hydrogenisation veranschaulichen.

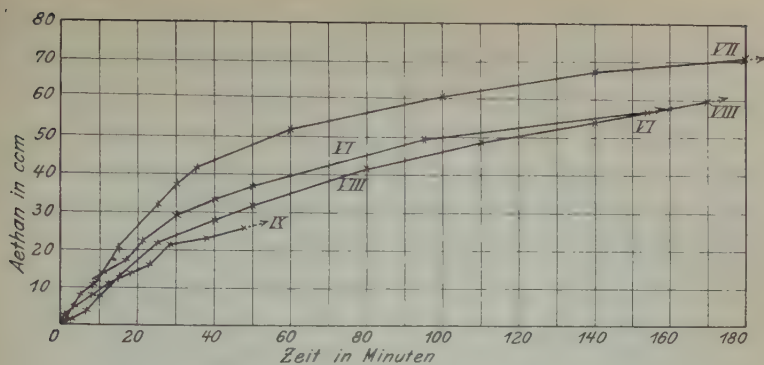


Fig. III.

Die Kurven VI und VII einerseits, VIII und IX andererseits zeigen den Verlauf der Katalyse bei Anwendung je gleicher Mengen des Katalysators in verschiedener Konzentration (10 ccm und 2.5 ccm bzw. 5 ccm und 1 ccm). Der beschleunigende Einfluß der stärkeren Konzentration tritt deutlich hervor, doch sind die Geschwindigkeiten nicht direkt proportional, sondern stehen in viel kleinerem Verhältnis. Die den Versuchsnummern VIII und IX entsprechenden Kurven zeigen außerdem die Wirkung sehr kleiner Katalysatormengen, ein Zehntel von denen der Versuche VI und VII. Die Reaktionsgeschwindigkeiten unterscheiden sich aber nur in viel geringerem Grade wie die Katalysatormengen.

Innerhalb gewisser Grenzen sind also sowohl die Mengen als auch die Konzentrationen des Katalysators auf den Hydrogenisierungsverlauf von geringem Einfluß. Die Proportionalität zwischen Menge und Konzentration des Katalysators einerseits und Reaktionsgeschwindigkeit andererseits dürfte wohl erst bei Anwendung noch kleinerer Quantitäten Platinhydrosol von verschiedener Konzentration deutlicher zum Vorschein kommen.

Vergleicht man schließlich die katalytische Wirkung des Palladiumhydrosols (l. c.) mit der des auf gleiche Art gewonnenen Platinhydrosols, so ergibt sich, daß auch bei Anwendung äquivalenter Mengen die Wirkung des Palladiums jener des Platins etwas überlegen ist.

121. Emil Votoček und Jan Burda: Über die Nitrierung halogen-acylierter Aniline¹⁾.

(Eingegangen am 19. Mai 1915.)

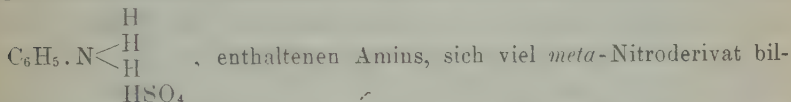
Seit den Zeiten Kekulé's beschäftigte sich bereits eine Reihe Chemiker mit Problemen, welche die Entstehung der Isomeren bei der Substitution der Wasserstoffatome am Benzolkern durch verschiedene elementare oder Gruppen-Substituenten betreffen. Besonders oft wurde die Frage studiert, von welchen Bedingungen die Bildung der isomeren Bisubstitutionsprodukte *ortho*, *meta* und *para* abhängig ist, und es sind in dieser Beziehung zahlreiche Regelmäßigkeiten aufgefunden worden. Alles was auf diesem Felde experimentell erforscht wurde, hat im Jahre 1910 A. F. Holleman in seinem ausführlichen und kritischen Buche: »Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern« zusammengestellt. Das Studium dieser verdienstvollen Monographie legt klar vor Augen, welche Lücken noch in der Bearbeitung des oben genannten wichtigen Problems vorliegen, es gab uns die Anregung zu dieser Arbeit.

Wir haben es unternommen zu erforschen, wovon die Orientierung nach *ortho*, *meta*, *para* bei der Nitrierung acylierter Aniline abhängt. Alle Forscher, die derartige Körper, besonders das Acetanilid und Benzanilid, nitrierten, kamen zu dem Schluß, daß sich bei Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen das *ortho*- und *para*-Nitroderivat bildet, wogegen das *meta*-Derivat entweder überhaupt nicht oder in verschwindend kleiner Menge aufgefunden wurde; nur Tingle und Blanck glauben, ein *meta*-Nitroderivat erhalten zu haben, doch sind die Beweise dafür, wie Holleman mit Recht hervorhebt, ganz ungenügend. Wir stellten uns die Frage, ob der Ersatz eines Wasserstoffatoms in der Aminogruppe durch den Rest stärkerer Säuren als die Ameisen-, Essig- und Benzoesäure sind, etwa in anderer Weise orientierend auf die eintretende Nitrogruppe wirken wird, ob nämlich die erwähnte Substitution günstigen Einfluß auf die *meta*-Orientierung bei der Nitration haben wird. Wir nitrierten zu diesem Zweck Anilide mit Resten von Monochlor-, Dichlor- und Trichloroessigsäure, also von Säuren, die der Essigsäure durch ihre Stärke weit überlegen sind. Kurz wir gingen von Chloracetyl-anilin, $C_6H_5.NH.CO.CH_2Cl$, Dichloracetyl-anilin, $C_6H_5.NH.CO.CHCl_2$, und Trichloracetyl-anilin, $C_6H_5.NH.CO.CCl_3$, aus und nitrierten sie, indem wir sie in der Kälte in überschüssige rauchende Salpetersäure

¹⁾ »Vorgelegt der Česká akademie císaře Františka Josefa pro vědy, slovesnost a umění« zu Prag in der Sitzung vom 26. Februar 1915.

eintrugen. Auf diese Art erhielten wir gut charakterisierte Mononitroderivate der genannten Anilide, von denen einige neu sind. Die Lage der Nitrogruppe bestimmten wir jedesmal durch Verseifung zu dem entsprechenden Nitrilanilin. Es ergab sich dabei, daß in allen von uns untersuchten Fällen sich nur das *ortho*- und *para*-Nitroderivat gebildet hatte, während das *meta*-Nitroderivat auch bei sorgfältigster Verarbeitung der Mutterlaugen nicht gefunden werden konnte.

Es geht daraus hervor, daß die mehr oder weniger ausgesprochen negative Natur des an die Aminogruppe gebundenen Acyles die Orientierung der in den Kern eintretenden Nitrogruppe nicht beeinflußt. Erwägt man, daß bei der Nitrierung des in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure gelösten Anilins, also darin als Sulfat,



so gelangt man zur Ansicht, daß für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Orientierung eher der Umstand entscheidet, ob der Stickstoff des Amins drei- oder fünfwertig fungiert. Im ersten Falle, welcher für die Anilide wahrscheinlich ist, wird die Nitrogruppe nach *ortho* und *para* orientiert, wogegen im zweiten Falle, wie z. B. beim Anilinsulfat, die *meta*-Stellung bevorzugt wird.

Wir beabsichtigen, diese Verhältnisse noch näher zu verfolgen und auch den eventuellen Einfluß der Halogenacyle bei der Chlorierung, Bromierung, Jodierung und Sulfurierung aromatischer Amine zu studieren.

Experimenteller Teil.

Chloracetyl-anilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

Diese Verbindung ist schon von mehreren Autoren aus Chloracetylchlorid und Anilin dargestellt worden. Tommasi¹⁾ brachte diese zwei Körper (1 Mol. zu 1 Mol.) direkt ohne Lösungsmittel in Reaktion und gibt den Schmelzpunkt sehr unrichtig an, da er offenbar ein Gemisch von Chloracetyl-anilin und Anilin-chlorhydrat erhielt. P. J. Meyer²⁾ benutzte ätherische Lösungen (1 Mol. Chloracetylchlorid und 2 Mol. Anilin) und erhielt nach dem Verjagen des Lösungsmittels und dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser reines Chloracetyl-anilin (Schmp. 134.5°). Wir fanden es vorteilhaft, in Benzollösung zu arbeiten, indem wir auf diese Weise 1 Mol. Chloracetylchlorid mit 2 Mol. Anilin zusammenbrachten. Der ausgeschiedene weiße Niederschlag wurde nach einigen Stunden filtriert,

¹⁾ Tommasi, Bl. [3] 19, 400 [1898]. ²⁾ P. J. Meyer, B. 8, 1153 [1875].

mit Benzol ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Das Anilin-chlorhydrat wurde durch heißes Wasser entfernt und der Rückstand bis zum konstanten Schmp. 135° aus Weingeist umkrystallisiert. Das Produkt bildet weiße, glänzende Krystalle.

Nitrierung des Chloracetyl-anilins.

In der Literatur sind von den Mononitroderivaten bisher nur die *meta*-Verbindung und das *para*-Nitroderivat beschrieben. Sie sind durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf die betreffenden Nitraniline in ätherischer resp. benzolischer Lösung erhalten worden¹⁾. Um zu einem Mononitro-chloracetyl-anilin zu gelangen, trugen wir nach und nach insgesamt 20 g trocknes Chloracetyl-anilin in 60 g konzentrierte Salpetersäure (94 %) ein, die durch Eis und Salz auf etwa 7° abgekühlt war. Bald darauf, nachdem alles Anilid eingetragen war, schied sich das Nitroderivat aus, und die Reaktionsflüssigkeit ging bald in einen Krystallbrei über. Nach einigen Minuten wurde alles mit Eis gefällt, rasch abgesaugt und der Niederschlag mit kaltem Wasser nachgewaschen. Der Schmelzpunkt des aus 96-proz. Alkohol umkrystallisierten Produktes wies auf ein Gemenge hin. Durch weiteres Krystallisieren aus siedendem Toluol erhielten wir ein konstant zwischen $185-185\frac{1}{2}^{\circ}$ schmelzendes Produkt, welches die Zusammensetzung eines mononitrierten Chloracetyl-anilins, $C_6H_4(NO_2).NH.CO.CH_2Cl$, hatte.

$C_8H_7O_3N_2Cl$. Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.49.

In alkoholischem Kali löst es sich mit gelber Farbe.

Die Lage der eingetretenen Nitrogruppe ging aus der Verseifung des Produktes hervor. Wenn wir nämlich den Nitrokörper mit der 10-fachen Menge 18-proz. Salzsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden kochten und nachher die Salzsäure mittels Natriumacetats abstumpften, erhielten wir einen schönen, gelben, krystallinischen Niederschlag, der alle Eigenschaften des *p*-Nitranilins zeigte (Schmp. $148-150^{\circ}$).

Der bei der Nitrierung von Chloracetyl-anilin gebildete und in Toluol schwieriger lösliche Körper ist also das *p*-Nitro-chloracetyl-anilin. E. Deutsch²⁾, welcher Chloracetylchlorid auf *p*-Nitranilin einwirken ließ, erhielt allem Anscheine nach keinen reinen Körper, denn er gibt von ihm an, daß er schon bei 124° sintert und bei 151° schmilzt, während unser Produkt scharf und zwar zwischen $185-185\frac{1}{2}^{\circ}$ schmilzt.

Die von dem *para*-Nitroderivate hinterbliebenen Mutterlaugen in Toluol und Alkohol wurden im Vakuum abgedampft. Durch Um-

¹⁾ E. Deutsch, C. 1908, I, 49.

²⁾ E. Deutsch, C. l. c.

krystallisierung aus Alkohol und schließlich aus Benzol wurde ein Produkt vom konstanten Schmp. 90—93° isoliert, welches im Gegensatz zu dem *para*-Derivate mit alkoholischem Kali eine rote Färbung lieferte. Die Verbindung war wiederum ein mononitriertes Chloracetyl-anilin, $C_6H_4(NO_2).NH.CO.CH_2Cl$.

$C_8H_7O_3N_2Cl$. Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.53.

Die Verseifung mittels Salzsäure zeigte, daß es ein *ortho*-nitriertes Chloracetyl-anilin darstellt, denn es lieferte durch Abspaltung der Chloracetylgruppe *o*-Nitrانilin (Schmp. 71°).

Als weiteren Beweis, daß dies wirklich zutrifft, stellten wir den Körper auch durch Kombinierung von *o*-Nitrانilin mit Chloracetylchlorid dar. Eine Lösung von 4.5 g *o*-Nitrانilin in 55 g wasserfreiem Äther wurde mit 2.3 g Chloracetylchlorid in 10 g Äther versetzt. In kurzer Zeit begann die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages. Nach 24 Stunden wurde filtriert und mit Äther gewaschen, wobei das Anilid in Lösung ging, während das salzsaure Nitrانilin ungelöst blieb. Aus der ätherischen Lösung wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol ein zwischen 90—93° schmelzendes, also mit dem oben beschriebenen identisches Produkt erhalten.

In den weiteren Mutterlaugen bemühten wir uns, das *meta*-Nitroderivat aufzufinden. Wir destillierten das Lösungsmittel im Vakuum ab und verseiften den Rückstand in der Kälte mittels wäßriger Kalilauge (1:2). Dann wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillate schüttelten wir durch Benzol nur Krystalle vom Schmp. 71° aus, also wiederum *o*-Nitrانilin. Der nicht mit Wasserdampf übergegangene Rückstand wurde konzentriert und lieferte noch ein wenig *p*-Nitrانilin (Schmp. 145—149°).

Die Mutterlaugen vom *o*-Nitrانilin wurden mittels Zinks und Salzsäure reduziert, lieferten jedoch mit salpetrigsaurem Natrium kein Bismarckbraun, wodurch die Gegenwart von *m*-Phenylendiamin ausgeschlossen ist.

Es wurde also das *meta*-Derivat nicht einmal in den letzten Mutterlaugen vorgefunden, so daß man praktisch als einzige Produkte bei der Nitrierung von Chloracetyl-anilin durch Salpetersäure (94-prozentige) nur das *o*- und *p*-Nitroderivat betrachten kann.

Dichloracetyl-anilin, $C_6H_5.NH.CO.CHCl_2$.

Das nötige Anilid stellten wir aus 2 Molekülen Anilin und 1 Molekül Dichloracetylchlorid in Benzollösung dar: Zu 12.6 g Anilin in 63 g Benzol wurden unter Kühlung 10 g Dichloracetylchlorid in 50 g Benzol zugesetzt. Das Gemenge erwärmte sich stark. Nach mehreren Stunden wurde die Reaktion durch 1½-stündiges Kochen am Rückflußkühler beendet, der Krystallbrei heiß abgesaugt und mit

warmem Benzol gewaschen. Das Filtrat schied farblose Krystalle vom Schmp. $117-120^{\circ}$ aus. Eine weitere Menge erhielten wir aus dem in Benzol ungelösten Rückstande mittels heißen Wassers, wobei Anilinchlorhydrat in Lösung ging. Die vereinigten Produkte lieferten, aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert, reines Dichloracetyl-anilin, welches konstant zwischen $118-121^{\circ}$ schmolz.

Nitrierung des Dichloracetyl-anilins.

27 g konzentrierte Schwefelsäure (94%), auf -2° abgekühlt, wurden nach und nach mit zusammen 9 g pulverigem trockenem Anilid versetzt. Nach dessen Eintragen wurde die Lösung noch etliche Minuten in der Kältemischung gelassen, dann mit Eis gefällt, der erhaltene krystallinische, schwachgelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Produkt schmolz in sehr weiten Grenzen ($65-121^{\circ}$), war also ein Gemenge. Durch Umkrystallisieren aus heißem Toluol wurde daraus ein konstant zwischen $128-130^{\circ}$ schmelzendes Produkt erhalten, welches nach der Chlorbestimmung einmal nitriertes Anilid $C_6H_4(NO_2).NH.CO.CHCl_2$ darstellt.

$C_8H_6O_3N_2Cl_2$. Ber. Cl 28.48. Gef. Cl 28.33.

Dessen nähere Natur wurde durch Verseifung mittels 18-proz. Salzsäure ermittelt, wobei *p*-Nitranilin, Schmp. $147-148.5^{\circ}$, erhalten wurde. Es hat sich also bei der Nitrierung *p*-nitriertes Dichloracetyl-anilin gebildet.

Aus den vereinigten Toluolmutterlaugen erhielten wir durch Abdampfen und Krystallisieren des Rückstandes aus Alkohol hellgelbe Krystalle, welche konstant zwischen $78-80^{\circ}$ schmolzen und in alkoholischem Kali mit orangeroter Farbe löslich waren. Ihr Chlorgehalt stimmte mit der Formel eines Mononitroderivates $C_6H_4(NO_2).NH.CO.CHCl_2$ überein:

$C_8H_6O_3N_2Cl_2$. Ber. Cl 28.48. Gef. Cl 28.93.

Die auf oben beschriebene Art ausgeführte Verseifung des Produktes lieferte *o*-Nitranilin (Schmp. $69-71^{\circ}$), woraus hervorgeht, daß der Körper *o*-nitriertes Dichloracetyl-anilin war. In den alkoholischen Mutterlaugen konnten wir kein *meta*-Derivat auffinden.

Trichloracetyl-anilin, $C_6H_5.NH.CO.CCl_3$.

Dieses Anilid ist schon von verschiedenen Forschern aus Trichloracetylchlorid und Anilin dargestellt worden und zwar entweder ohne Anwendung von Lösungsmitteln von Tommasi und Meldola¹⁾ oder in ätherischer Lösung²⁾. Wir arbeiteten in Benzollösung.

¹⁾ Tommasi und Meldola, Bl. [3] 21, 398 [1899].

²⁾ W. E. Judson, B. 3, 783 [1870].

Zu 40 g Anilin in 100 g trockenem Benzol wurden tropfenweise 40 g Trichloracetylchlorid in der genannten Menge Benzols zugesetzt. Der krystallinische Brei wurde nach mehreren Stunden abgesaugt, mit etwas Benzol gewaschen und der Rückstand getrocknet. Mit heißem Wasser wurde daraus das salzsaure Anilin entfernt und das Ungelöste aus warmem verdünntem Weingeist umkrystallisiert.

Wir erhielten dadurch das reine Trichloracetyl-anilin als weiße Krystalle, welche konstant zwischen 95—97° schmolzen, also etwas höher, als Tommasi und Meldola angaben. Die Angabe Judsons, daß es bei 82° schmilzt, bezieht sich offenbar auf sehr unreine Substanz.

Auch aus der benzolischen Mutterlauge wurde noch etwas reines Produkt erhalten, so daß die Gesamtausbeute etwa 90% der Theorie betrug.

Nitrierung des Trichloracetyl-anilins.

In 3 Tle. konzentrierte Salpetersäure (94-prozentige) wurde unter Umrühren und Kühlen mit Eis und Salz portionsweise zusammen 1 Tl. Anilid eingetragen. Die Temperatur stieg während der Reaktion auf etwa 20°; nach einigen Minuten wurde mit Eis gefällt. Das Produkt war ein Gemenge (Schmp. zwischen 100—125°); durch Krystallisierung aus heißem Toluol und dann aus 96% Alkohol (bei Anwendung von Tierkohle) wurden weiße Nadelchen vom konstanten Schmp. 146—147° erhalten. Deren Verseifung lieferte *p*-Nitrilanilin (Schmp. 148°).

Aus den Mutterlaugen nach der Krystallisierung des *p*-nitrierten Anilids konnten wir ein gelbes, zu Ende zwischen 70—72° schmelzendes Produkt isolieren, durch dessen Verseifung wir *o*-Nitrilanilin erhielten (Schmp. 70—73°). Das *p*-Nitroanilid löst sich in alkoholischem Kali gelb, das *o*-Nitrilanilid orangerot auf.

Die von dem *o*-nitrierten Anilid erhaltenen Mutterlaugen wurden abgedampft und der Rückstand mit Salzsäure verseift. Jedoch wurde darin durch Reduktion mit Zink und Salzsäure und Einwirkung von Natriumnitrit kein *m*-Nitrilanilin nachgewiesen.

Es bildeten sich also auch bei der Nitrierung des Trichloracetyl-anilins nur das *ortho*- und *para*-Derivat.

Nitrierung der Anilide in konzentrierter Schwefelsäure.

Wir untersuchten diese Art von Nitrierung mit Rücksicht auf die (freilich noch nicht bestätigte) Behauptung von Tingle und Blanck, daß die Nitrierung des Acetanilids in Schwefelsäure wesentlich *m*-Nitroacetanilid liefert.

Nitrierung des Chloracetylanilins.

Zu 17 g Anilid, gelöst in 170 g Schwefelsäure (66° Bé.) und auf — 3° abgekühlt, wurde langsam ein Gemenge von 10 g Salpetersäure (64-prozentig) und 10 g Schwefelsäure (66° Bé.) zugetropft. Das Gemisch wurde etwa 6 Stunden in der Kältemischung gelassen, nachher auf Eis gegossen. Aus dem hellgelben Produkt isolierten wir durch Krystallisation aus heißem Toluol zuerst *p*-nitriertes Chloracetyl-anilin (Schmp. 183—184°) und aus den Mutterlaugen durch Umkrystallisieren aus Alkohol sein Isomeres, das *o*-Nitro-chloracetyl-anilin (Schmp. 89—91°). In den Mutterlaugen von dem *o*-Nitro-derivat haben wir kein *meta*-Derivat auffinden können.

Nitrierung des Trichloracetyl-anilins.

35.7 g Anilid in 357 g Schwefelsäure wurden unter Kühlung mit Eis und Kochsalz durch langsames Zulassen von 10 g rauchender Salpetersäure (94-prozentig) nitriert. Die Temperatur stieg während der Reaktion bis etwa auf 12°. Nach einigen Stunden wurde die Reaktionsflüssigkeit in Eiswasser gegossen und dadurch ein zuerst schmieriges Nitroprodukt erhalten, das jedoch beim Waschen mit verdünnter Sodalösung erstarrte. Es lieferte beim Umkrystallisieren aus kochendem Toluol einen Körper vom Schmp. 145—146°, also das *p*-Nitroderivat.

Die dabei erhaltenen Toluolmutterlaugen enthielten offenbar ein zweifach nitriertes Produkt, denn sie gaben nach der Verseifung mit 18-prozentiger Salzsäure und Wasserdampfdestillation einen gelben krystallinischen Körper vom Schmp. 178—179°, was auf Dinitro-anilin-1.2.4 deutet. Damit stimmt auch die Rotfärbung des Körpers mit heißer verdünnter Natronlauge überein.

In den alkoholischen Mutterlaugen wurden die Isomeren *o*- und *m*- gesucht. Das erstere wurde zwar gefunden, nicht aber das *meta*-Derivat.

Organisches Laboratorium der k. k. Böhmischen Technischen Hochschule in Prag.

122. Hermann Leuchs und Georg Schwaebel:
Oxalsäure und eine Aminosäure, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, als Spaltstücke
der Strychninolon-a-säure.

(Über Strychnos-Alkaloide. XXIII.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Mai 1915.)

Bei der Zerlegung der Strychninolsäure, $C_{21}H_{22}O_6N_2$, durch Natronlauge wird fast nur die a-Form des Strychninolons, $C_{19}H_{18}O_3N_2$, erhalten. Ihr Acetylderivat lieferte bei der Oxydation¹⁾ unter Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff eine als Bariumsalz isolierte Säure $C_{21}H_{20}O_8N_2$, für die wir nun die Bezeichnung Acetyl-strychninolon-a-säure vorschlagen.

Wenn diese Säure ebenso wie die entsprechende Säure $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$ aus Acetylbrucinolon-a entstanden war, so mußte sie sich als Halbamid der Oxalsäure, $HO_2C.R:N.CO.CO_2H$, ebenso wie diese²⁾ spalten lassen.

Nach folgender Gleichung war dann neben der Bildung von Essigsäure die von Oxalsäure und einer Aminosäure, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, zu erwarten:



Bei der zunächst mit wäßriger Bromwasserstoffsäure bei 100° ausgeführten Hydrolyse des Bariumsalzes wurde in der Tat eine reichliche Menge Oxalsäure durch Äther isoliert, während der Nachweis der Essigsäure als überflüssig nicht erbracht wurde.

Als in Äther unlöslichen Rückstand erhielten wir das Hydrobromid einer basischen Substanz, das durch Aufnehmen in Methanol und Versetzen mit wäßriger Bromwasserstoffsäure in gut kristallisierte Form gebracht werden konnte.

Dieses Präparat enthielt nach der Analyse zwei Moleküle Bromwasserstoff ähnlich wie das in der Brucinreihe gewonnene Salz $C_{19}H_{22}O_6N_2 \cdot 2HCl$, aber außerdem ergab sich als Formel $C_{18}H_{20}O_4N_2 \cdot 2HBr$ statt $C_{17}H_{18}O_4N_2 \cdot 2HBr$.

Das Bishydrobromid ist übrigens nur bei Gegenwart von Bromwasserstoff beständig. Beim Übergießen mit Methyl- oder besser mit Äthylalkohol, auch mit Wasser geht es in das Monohydrobromid, $C_{18}H_{20}O_4N_2 \cdot HBr$, über.

¹⁾ H. Leuchs und G. Schwaebel, B. 47, 1557 [1914].

²⁾ H. Leuchs und H. Rauch, B. 47, 371 [1914].

Die Analyse des Salzes zeigte, daß offenbar schon in der Kälte und bei Gegenwart von Wasser eine Veresterung stattgefunden hatte, was durch eine Bestimmung nach Zeisel bestätigt wurde.

Im Einklang mit dieser Auffassung setzte sich das Salz mit wäßrigem Ammoniak sofort unter Amidbildung um:



Die basischen Eigenschaften werden dadurch allerdings nicht verstärkt, wenigstens enthält das einzige gut krystallisierte Salz, das Nitrat, nur ein Molekül der Mineralsäure und ist in Lösung nur bei Überschuß davon beständig.

Mit kaltem Barytwasser wurde aus dem vermutlichen Ester $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ ein gut krystallisierendes, schwer lösliches Bariumsalz erhalten. Nach seiner Formel $(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Ba}$ scheint es durch einfache Verseifung des Esters entstanden zu sein.

Allein dabei ist es auffallend, daß die Ausbeute nur etwa die Hälfte der berechneten beträgt und daß das Salz neutral reagiert; besonders merkwürdig aber ist, daß sich diese Bariumverbindung weder aus dem unten erwähnten salzsauren, noch dem schwefelsauren Salz von $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ bildet.

Dies deutet die Möglichkeit einer Isomerisierung an, die bei der Veresterung oder der Verseifung eintreten könnte.

Das salzsaure Salz entstand bei der mit Salzsäure ausgeführten Spaltung des Bariumsalzes, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2\text{Ba}$, und hatte die normale Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2, \text{HCl}$, während das Sulfat durch Eindampfen der mit Bromwasserstoff erhaltenen Flüssigkeit mit Schwefelsäure gewonnen wurde.

Es wurde bei Gegenwart von überschüssiger Säure und von Alkohol als Salz der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2, \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ abgeschieden. Aus reinem Wasser fiel ein anderes Salz, offenbar das einfache aus.

Chlorid und Sulfat, die selbst weder mit Barytwasser das zuvor erwähnte Salz noch mit Ammoniak das Amid liefern, gingen durch bloßes Aufnehmen in einem Gemisch von Methylalkohol und wäßriger Bromwasserstoffsäure in das Hydrobromid, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2, 2\text{HBr}$, über, aus dem jene Stoffe entstehen.

Daraus geht hervor, daß auch die Bromwasserstoffsäure das Bariumsalz, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2\text{Ba}$, in der erwarteten Weise spaltet und daß die Aufnahme von CH_2 unter der Wirkung von Methylalkohol und Bromwasserstoff eine Eigenschaft ist, die dem normalen Spaltprodukt zukommt, das sich übrigens gegen Äthylalkohol und Säure in der Kälte anders verhält.

Es bleibt nun noch aufzuklären, ob wirklich eine einfache Veresterung des Carboxyls stattfindet und dann mit Baryt eine Verseifung, oder ob sich dabei andere Gruppen unmittelbar oder unter gleichzeitiger Umwandlung beteiligen.

Die Spaltung des Bariums Salzes, $C_{21}H_{13}O_5N_2Ba$, in Oxal- und Essigsäure und die als Ester isolierte Aminosäure,



3 g krystallwasserhaltiges Bariumsalz (Mol.-Gew. 599.4) wurden auf dem Wasserbad mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.47) $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzt, worauf man durch Zufügung von 10 ccm *n*-Schwefelsäure das Barium ausfällte. Man saugte das Bariumsulfat nach dem Verdünnen mit Wasser ab und dampfte die gelbliche Lösung im Vakuum bei niedriger Temperatur bis zum dicken Sirup ein, den man mit 50 ccm trockenem Äther deckte. Am nächsten Tag wurde das Ausziehen zweimal mit gleichen Mengen Äther wiederholt.

Die vereinigten Auszüge hinterließen einen krystallisierten Rückstand, der mit Chlorcalcium eine in Essigsäure unlösliche Fällung gab. Er war in Wasser sehr leicht löslich, schmeckte stark sauer, schmolz bei 101° und ließ sich schon durch Erhitzen auf 100° im Vakuum sublimieren.

Es handelte sich also um Oxalsäure, deren Menge 0.5 g betrug oder fast 80 % der Theorie, da 0.63 g berechnet sind.

Der in Äther unlösliche Rückstand wurde von Äther befreit und in 15 ccm kaltem Methylalkohol aufgenommen; nach dem Zufügen von 2.5 ccm Bromwasserstoffsäure (1.47) schied die eiskalte Lösung auf Reiben 1.7 g grünliche Krystalle ab, die die Form von Kreissegmenten hatten. Aus dem Filtrat erhielt man durch Eindampfen im Vakuum und die gleiche Behandlung mit weniger Lösungsmittel noch 0.65 g Substanz.

Für die Analyse wurde das Salz in 30 Raumteilen warmem Methylalkohol gelöst und durch Zufügung von 4 Raumteilen Bromwasserstoffsäure wieder ausgefällt. Man erhielt mehr als die Hälfte in dreieckigen Blättchen oder solchen von Trapezform wieder, die mit der gleichen Mischung nachgewaschen und an der Luft auf Ton getrocknet wurden.

Das Salz verlor im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 20° nur langsam an Gewicht, auch bei 100° wurde erst nach vielen Stunden Gewichtsconstanz erreicht. Der Wassergehalt war wechselnd zwischen 5 und 9 %. Die Methoxylbestimmung mit der so getrockneten Substanz gab denselben Wert wie die mit der lufttrocknen ausgeführte.

$C_{18}H_{20}O_4N_2, 2HBr$ (490). Ber. C 44.08, H 4.49, Br 32.65, OCH_3 6.3.
Gef. » 44.20, » 4.67, » 32.48, » 3.4.

Das Salz sintert stark um 225° und zersetzt sich allmählich beim weiteren Erhitzen. Es schmeckt stark sauer und bitter. Es löst sich in Wasser zunächst sehr leicht; auf Reiben scheiden sich aber rechtwinklige Tafeln einer bromärmeren Verbindung aus. Methylalkohol nimmt es leicht auf, Äthylalkohol ziemlich leicht; doch ist auch hier der erwähnte Übergang zu beobachten. In verdünnten Mineralsäuren und Alkalilaugen löst es sich leicht; aus der ammoniakalischen und der Barytlösung scheiden sich krystallinische Niederschläge ab.

Eine andere Probe des Salzes wurde durch Umkrystallisieren aus der nötigen Menge, 150 Raumteilen absolutem Alkohol von 78° gereinigt. Solange keine Impfkrystalle vorhanden sind, genügen viel geringere Mengen kalten Alkohols.

Man erhielt die Hälfte des Salzes in rechtwinkligen, schwach grünlichen Prismen wieder, die langsam erhitzt bei $258-260^{\circ}$ schmolzen, während bei schnellem Erwärmen auch Temperaturen bis 278° beobachtet wurden. Die lufttrockne Substanz änderte bei 100° wie bei 125° und 12 mm über Phosphorpentoxyd ihr Gewicht nicht.

$C_{18}H_{20}O_4N_2$, HBr (409). Ber. C 52.81, H 5.14, Br 19.60, OCH_3 7.5.
Gef. » 52.13, » 5.30, » 19.90, » 5.1¹⁾.

Auch dieses Präparat ist in Wasser leicht löslich. Doch kann es daraus in sechsseitigen, länglichen Täfelchen erhalten werden, die ebenso wie das aus Alkohol krystallisierte Salz schmelzen und mit wäßrigem Ammoniak und Barytwasser die gleichen Produkte wie dieses und das Bis-hydrobromid liefern.

Amid der Säure $C_{17}H_{18}O_4N_2$.

1 g des ein- oder zweifachen Hydrobromids wurde in 10 ccm wäßrigem Ammoniak von 25 % eingetragen, wobei sofort Lösung erfolgte. Nach ganz kurzer Zeit krystallisierte eine neue Substanz in Nadeln oder feinen Prismen aus: 0.3 g. Die eingeengte Mutterlauge gab nichts mehr davon.

Der neue Körper wurde für die Analyse aus etwa 300 Tln. kochendem Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet. Er verlor bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd Wasser.

$C_{17}H_{19}O_3N_3 + H_2O$ (331). Ber. H_2O 5.43. Gef. H_2O 5.06.
 $C_{17}H_{19}O_3N_3$ (313). Ber. C 65.18, H 6.07, N 13.42.
Gef. » 65.40, 64.86, » 6.33, 6.09, » 13.06, 13.27, 13.40.

Das Amid schmilzt gegen 280° unter Zersetzung, nachdem es schon vorher unter Braunfärbung gesintert ist. Es bildet glänzende, lange flache, sechsseitige Prismen, die in organischen Mitteln sehr

¹⁾ Die Bildung von Jodmethyl wurde qualitativ nachgewiesen.

schwer löslich sind. Seine wäßrige Lösung reagiert neutral. Alkalien nehmen es erst nach längerem Stehen auf.

Das Amid löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, schwer in Essigsäure; es wird durch Ammoniak wieder in Prismen gefällt.

Nitrat von $C_{17}H_{19}O_3N_3$.

Auch in Salpetersäure löst sich der Körper zunächst leicht auf, scheidet sich aber schnell in charakteristischen spitzen Oktaedern, die bisweilen mit dem Prisma kombiniert sind, wieder ab.

Bei einem Versuch mit 0.17 g getrockneter Base und 6 ccm 3*n*-Salpetersäure wurden 0.16 g Salz erhalten, das ohne Nachwaschen abgesaugt und an der Luft getrocknet wurde. Es verlor weder bei 100° noch 130° im Vakuum an Gewicht.

$C_{17}H_{19}O_3N_3, HNO_3$ (376). Ber. N 14.90. Gef. N 14.70.

Das Salz wird durch Wasser in Säure und die ausfallenden Prismen der Base hydrolysiert.

Behandlung des Bis-hydrobromids von $C_{18}H_{20}O_4N_2$ mit Barytwasser.

1 g Salz wurde bei 20° in 10 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm kalt gesättigtem Barytwasser versetzt. Es entstand alsbald ein krySTALLINISCHER Niederschlag, den man nach 10 Minuten absaugte und mit kaltem Wasser auswusch. Die Ausbeute war 0.4 g.

Zur Reinigung wurde der Stoff in 200 ccm heißem Wasser gelöst, von Bariumcarbonat abfiltriert und durch kurzes Einleiten von Kohlendioxyd in der Hitze von anhaftendem Baryt befreit. Nach abermaligem Filtrieren fügte man der Lösung 50 ccm Alkohol zu, worauf Krystallisation erfolgte. Das sich in glänzenden Nadeln abscheidende Salz wurde nach längerem Stehen in Eis abgesaugt und mit verdünntem Alkohol nachgewaschen: 0.3 g. Aus der Mutterlauge konnte man nur durch Einengen, aber nicht durch weitere Zufügung von Alkohol, noch eine geringe Menge gewinnen.

Das lufttrockne Salz verlor bei 100° und 12 mm über Phosphorpentoxyd Wasser; bei 130° änderte es sich nicht mehr. Getrocknet war es nicht hygroskopisch.

$(C_{17}H_{17}O_4N_2)_2Ba + 4H_2O$ (835.4). Ber. H_2O 8.6. Gef. H_2O 8.4, 8.3.

$(C_{17}H_{17}O_4N_2)_2Ba$ (763.4). Ber. C 53.45, H 4.45, N 7.33, Ba 18.00.
Gef. » 53.13, » 4.51, » 7.13, » 18.01.

Das Salz ist in heißem Wasser völlig klar mit neutraler Reaktion löslich. Aus der heiß gesättigten Lösung scheidet sich in der Kälte nur ein kleiner Teil in Nadeln ab.

Salzsaures Salz der Aminosäure $C_{17}H_{18}O_4N_2$.

3 g des Bariumsalzes, $C_{21}H_{18}O_8N_2Ba$, wurden in der gleichen Weise wie mit Brom — so mit Chlorwasserstoffsäure gespalten und weiter verarbeitet. Nach der Entfernung der Oxalsäure mit Äther wurde das Ungelöste in 20 ccm Methylalkohol aufgenommen, aus dem sich auf Reiben Krystalle abschieden. Sie wurden nach einstündigem Stehen in Eis abgesaugt und mit Methylalkohol, dann mit Äther trocken gewaschen. Ihre Menge war bis 1.2 g, während 1.75 g berechnet sind; ihre Form war die massiver, sechsseitiger, kurzer Säulen, deren Zersetzungspunkt gegen 278° lag.

Das Salz kann durch Aufnehmen in 7 Tln. heißem Wasser umkrystallisiert werden, wobei man $\frac{4}{10}$ in schwach grünlichen, winzigen, rechtwinkligen Tafeln wieder erhält, die ebenso wie das Rohprodukt bei 100° und 12 mm über Phosphorpentoxyd $\frac{2}{3}\%$ an Gewicht verlieren. Zur Analyse diente das Rohprodukt.

0.1934 g Sbst.: 0.4108 g CO_2 , 0.0969 g H_2O . — 0.1846 g Sbst.: 0.0763 g AgCl.

$C_{17}H_{18}O_4N_2, HCl$ (350.5). Ber. C 58.20, H 5.42, Cl 10.12.

Gef. » 57.94, » 5.60, » 10.22.

Das Salz ist in heißem Äthyl- und Methylalkohol schwer löslich, krystallisiert aber nur, zudem schlecht, beim Einengen. In verdünnter Salzsäure löst es sich leicht.

Es gibt weder mit wäßrigem Ammoniak noch mit Baryt einen Niederschlag; wohl aber erhält man solche Fällungen mit dem Produkt, das beim Aufnehmen des salzsauren Salzes in wenig Bromwasserstoffsäure und Versetzen mit Methylalkohol nach kurzer Zeit auskrystallisiert, und nach diesem Verhalten und der Krystallform das Hydrobromid des Esters $C_{18}H_{20}O_4N_2, 2HBr$ ist.

Mit Phenylisocyanat reagierte das salzsaure Salz nach Zufügung von verdünntem Alkali unter Entstehung einer Ureidosäure, die nach der Entfernung des Diphenylharnstoffs durch Ausschütteln mit Äther, beim Ansäuern ausfiel. Sie bildete einen festen, amorphen Niederschlag, der in organischen Mitteln mit Ausnahme von Äther, Chloroform und Benzol wie in Soda leicht löslich war. Die Krystallisation ist nicht gelungen, weshalb wir von der Analyse abgesehen haben.

Sulfat der Aminosäure $C_{17}H_{18}O_4N_2$.

Dieses Salz wurde so erhalten, daß bei einer mit Bromwasserstoffsäure ausgeführten Spaltung von 3 g Bariumsalz nach Zufügung von 7 ccm 5n-Schwefelsäure im Vakuum eingedampft wurde. Nach Entfernung der Oxalsäure löste man den Rückstand in heißem Alkohol,

aus dem etwa 1.5 g halogenfreies Salz nicht gut krystallisiert ausfiel. Zur Reinigung nahm man es in 15 ccm $2\frac{1}{2}n$ -Schwefelsäure auf, filtrierte und versetzte mit 45 ccm Alkohol. Es schieden sich reichlich vier- oder sechseckige Blättchen ab, die ohne Nachwaschen abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet wurden.

Bei 100° und 12 mm über Phosphorpentoxyd verloren sie Wasser.

$C_{17}H_{18}O_4N_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ (430). Ber. H_2O 4.18. Gef. H_2O 4.10.

0.1562 g getr. Subst.: 0.2859 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

$C_{17}H_{18}O_4N_2 \cdot H_2SO_4$ (412). Ber. C 49.51, H 4.85.

Gef. » 49.91, » 4.98.

Eine Bestimmung nach Zeisel-Kirpal verlief negativ. Das Sulfat zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr allmählich.

In Wasser ist es zunächst leicht löslich, geht aber bald in schwerer lösliche Nadeln einer anderen Form, die noch Schwefelsäure enthalten, über.

Mit Ammoniak gibt es keinen Niederschlag; mit Bromwasserstoffsäure und Methylalkohol liefert es das Hydrobromid $C_{18}H_{20}O_4N_2 \cdot 2 HBr$.

123. Hermann Leuchs: Die α -Halogenierung optisch-aktiver Ketone. (Über Spirane VI.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Mai 1915.)

Die Darstellung des nach rechts drehenden β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)- α -hydrindons¹⁾ hat es ermöglicht, für den Verlauf der α -Halogenierung von Ketonen neue Gesichtspunkte zu gewinnen.

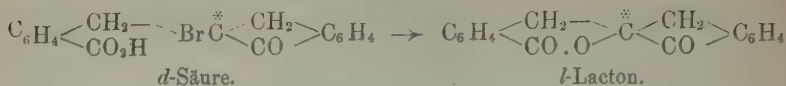
Aus dem Verhalten dieses Ketons gegen Brom ging hervor, daß die Bromierung offenbar auch durch unmittelbaren Austausch am α -Kohlenstoffatom erfolgen kann und sicher nicht ausschließlich auf dem Weg über das Enol erfolgt, wie dies von Lapworth²⁾ und K. H. Meyer³⁾ angenommen wird. Denn die erhaltene bromierte Ketsäure hatte einen Teil der Aktivität des Ausgangsmaterials bewahrt.

Es war damals nicht gelungen, die aktive Säure rein und krystallisiert zu gewinnen; ihr Vorliegen wurde aber durch die Umwand-

¹⁾ B. 46, 2433 [1913]. ²⁾ Soc. 85, 30 [1904].

³⁾ A. 380, 214 [1911]; 398, 51 [1913].

lung in das einheitliche optisch-aktive Lacton, das *l*-Dihydroisocumarin-hydrindon-3.2-spiran, sichergestellt:



Gleichwohl erschien es nicht überflüssig, diesen Befund durch die Untersuchung anderer Fälle zu stützen, wo man auf günstigere Verhältnisse treffen konnte.

Diese Erwartung erfüllte sich, als die Chlorierung des *d*- β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)-hydrindons bearbeitet wurde.

Denn auch hier blieb das Reaktionsprodukt optisch-aktiv, und es war außerdem völlig krystallisiert. Als weiterer günstiger Umstand kam hinzu, daß die aktive Säure schwerer löslich war und höher schmolz, als die *d,l*-Form des β -Chlor- β -(benzyl-*o*-carbonsäure)-hydrindons, die deshalb als inaktives Gemenge aufzufassen ist.

Aus diesem Grunde war es leicht, die aktive, nach rechts drehende Form der chlorierten Säure durch einfache Krystallisation des Rohprodukts aus Eisessig rein und vollständig zu gewinnen.

Ihre Drehung in Eisessiglösung wurde zu $+130^\circ$ gefunden; ihr Schmelzpunkt lag bei 173° , während sich das *d,l*-Gemenge bei 147° verflüssigt, beide unter Übergang in Lactone.

Aus dem Verhältnis der Drehungen der rohen und der reinen Säure berechnet sich die Menge der entstandenen aktiven Säure zu etwa $7\frac{1}{2}\%$; die tatsächlich isolierte war aber 9% .

Dabei ist jedoch zu beachten, daß die verwendete Ketosäure nicht rein war, sondern vielleicht schon 25% inaktive Säure enthielt, so daß die wirklich erhalten bleibende Aktivität auf etwa 12% zu schätzen ist.

Daß die aktiven halogenierten Säuren wirklich die gleiche Struktur besitzen wie die das Hauptprodukt bildenden inaktiven ging im alten wie im neuen Fall aus der analogen Verwandlung in Lactone hervor.

Ein weiterer Beweis ergab sich aber nun aus dem Verhalten der chlorierten *d*-Säure bei der Reinigung. Denn der gesamte Überschuß davon krystallisierte aus, solange noch das inaktive Gemenge als Bodenkörper vorhanden war. Es gelang ferner, infolge einer Übersättigungserscheinung, auch die nach links drehende chlorierte Säure rein zu isolieren, und durch die Mischung gleicher Teile beider Antipoden das bei 147° schmelzende inaktive Gemenge wieder zu synthetisieren.

Dieselbe Art der Beweisführung wurde auch auf die aus beiden Säuren durch Sodalösung leicht und quantitativ zu erhaltenden Lac-

tone, die Dihydroisocoumarin-hydrindon-3.2-spirane, ausgedehnt. Gleiche Teile des schon früher aus *d*-bromierter Säure, nun aus *d*-chlorierter gewonnenen *l*-Lactons (Schmp. 177°) und des *d*-Lactons (177°) aus *l*-chlorierter Säure lieferten auch hier das bekannte *d,l*-Gemenge vom Schmp. 154°.

Die absolute Größe der optischen Drehung wird durch die Ringschließung zum Lacton nicht erhöht, sondern im Gegenteil von +130° auf -65° gebracht. Die Veränderung ist allerdings erheblich, nämlich 195°; allein es bleibt dabei unentschieden, ob das aktive Lacton noch der gleichen stereochemischen Reihe angehört wie die chlorierte Säure. Sollte bei der Lactonbildung eine Waldensche Umkehrung eingetreten sein, so würde sie vollständig sein, da das rohe aktive Lacton sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

Das Ergebnis der Arbeit bestätigt durchaus meine oben kurz dargelegten Anschauungen über die Halogenierung der Ketone. Die eingehendere Begründung findet sich in den früheren Veröffentlichungen¹⁾, auf die hiermit verwiesen sei.

β -Chlor- β -(benzyl-*o*-carbonsäure)- α -hydrindon²⁾.

2 g der Säure $C_{17}H_{14}O_3$ wurden zu 40 ccm Chloroform gefügt, worin etwas mehr als die berechnete Menge Chlor (0.52 g) enthalten war. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung und Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Man dunstete die Flüssigkeit im Vakuum ein und löste den festen, farblosen Rückstand aus 40 ccm heißem Benzol um, wobei man 1.95 g lange, rechtwinklige Prismen erhielt.

Der Stoff wurde für die Analyse an der Luft getrocknet. Er enthielt dann im Gegensatz zu der analogen bromierten Säure kein Krystallbenzol.

$C_{17}H_{13}O_3Cl$ (300.5). Ber. C 67.89, H 4.33, Cl 11.80.
Gef. » 67.75, » 4.41, » 11.95.

Die Säure schmilzt bei 146—147°, worauf Abspaltung von Salzsäure und Übergang in das Lacton erfolgt.

Sie ist in Aceton, Chloroform, Essigester, Alkohol, Äther und heißem Eisessig sehr leicht löslich, ziemlich leicht in kaltem Eisessig, leicht in heißem Benzol, worin sie in der Kälte nur 1:100 enthalten ist. Heißes Ligroin löst sie nur wenig.

Die alkoholische Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat beim Kochen ziemlich schnell einen Niederschlag von Silberchlorid. Die Säure löst sich in wäßriger Soda und in Ammoniak, fällt aber so-

¹⁾ B. 46, 2435 [1913]; 47, 2528 [1914].

²⁾ Nach Versuchen von Hrn. L. Lock.

fort als das Lacton Dihydroisocumarin-1-hydrindon-3.2-spiran aus.
(Nachweis durch den Schmelzpunkt.)

Darstellung der optisch-aktiven Formen des β -Chlor-
 β -(benzyl-*o*-carbonsäure)-hydrindons.

In der früher angegebenen Weise¹⁾ wurden aus dem Brucinsalz des *d*- β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)-hydrindons etwa 2-proz. Lösungen der freien Säure in Chloroform bereitet, die kein Alkaloid mehr enthielten.

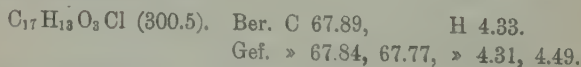
Die Verarbeitung dauerte eine halbe bis eine Stunde. Die mit Natriumsulfat geklärten Lösungen erwiesen sich noch als stark optisch-aktiv; im Durchschnitt wurde $[\alpha]_D^{20} = +69^\circ$ gefunden, während der höchste beobachtete Wert $+76^\circ$ ist.

Vier solche Lösungen, zu denen 71 g Salz verwendet waren, wurden gleichzeitig mit der optischen Prüfung mit einem Überschuß von Chlor in Chloroform versetzt. Die Umsetzung, wobei sich Salzsäure entwickelte, trat in wenigen Minuten ein und war bald zu Ende.

Eindampfen unter vermindertem Druck lieferte 30 g eines völlig festen farblosen Rückstandes. Der Verlust gegen die berechneten 32 g wurde durch das oftmalige Ausschütteln mit Schwefelsäure bei der Isolierung der Säure veranlaßt.

Die Krystalle löste man aus 150 ccm Eisessig um, wobei man 21 g erhielt, die in 3.6-proz. Eisessiglösung eine Drehung $\alpha = +13.4^\circ$ zeigten. Das Filtrat von den 21 g war inaktiv; auch wurden daraus durch Einengen zwei Krystallisationen von 6 g und 2.6 g gewonnen, die in 4-proz. Eisessiglösung polarisiertes Licht nicht drehten. Sie waren nach ihrem Schmelzpunkt und dem sonstigen Verhalten die *d,l*-Form der chlorierten Ketosäure. In der letzten Mutterlauge befand sich keine stickstoffhaltige Substanz.

Die Krystallisation von 21 g schmolz unter Gasentwicklung bei $145-147^\circ$ und löste sich zunächst leicht in Ammoniak, um dann als Lacton wieder auszufallen. Die Analyse stimmte in der Tat auf die Formel der chlorierten Säure.



Zur Anreicherung der in dem Präparat enthaltenen aktiven Substanz wurde Eisessig verwendet, nachdem durch Vorversuche festgestellt war, daß die Aktivität sowohl beim halbstündigen Erhitzen der Eisessiglösung auf 100° wie beim Aufkochen während einiger Minuten

¹⁾ B. 46, 2441 [1913].

ganz unverändert¹⁾ blieb und auch keine Salzsäure abgespalten wurde. Jenes schloß übrigens aus, daß die Drehung durch unveränderte Ketsäure oder überhaupt eine Substanz mit der Gruppe :CH.CO.C: veranlaßt worden wäre.

Man löste die 21 g bei 100° in 150 ccm Eisessig und ließ krystallisieren. Die abgeschiedenen 13 g mußten die ganze aktive Substanz enthalten; denn das Filtrat war völlig inaktiv.

Dies beweist, daß der aktive Stoff, der ja in Eisessig löslich ist, ein Bestandteil des im Filtrat bleibenden inaktiven Gemenges ist. Zugleich aber ging daraus hervor, daß auch von der *l*-Form etwas mitausgefallen war; denn nur dann konnte die Lösung an beiden Formen gesättigt sein.

Man krystallisierte deshalb noch einmal aus 150 ccm Eisessig um, und da das Filtrat der gewonnenen 5 g wieder inaktiv war, ein weiteres Mal aus 50 ccm. Man erhielt nun 1.7 g infolge Zwillingsbildung gestreifter Prismen von Asbestglanz, die bei 171—173° unter lebhafter Gasentwicklung schmolzen, und daneben ein stark nach rechts drehendes Filtrat, ein Zeichen, daß die Reinigung vollständig geworden war. Gleichwohl wurde die Säure noch einmal aus 15 ccm desselben Mittels umgelöst. Man gewann $\frac{2}{3}$ wieder, die man über Kali im Vakuum trocknete.

0.1369 g Sbst.: 0.3402 g CO₂, 0.0537 g H₂O.

C₁₇H₁₃O₃Cl (300.5). Ber. C 67.89, H 4.31.

Gef. » 67.78, » 4.35.

Zur Bestimmung der Aktivität diente die Lösung in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{2.00^0 \cdot 2 \cdot 100}{2.92 \cdot 1.055} = + 130^0.$$

Die Säure ist in wäßriger Soda zunächst leicht löslich, gibt aber bald einen Niederschlag von Lacton.

Sie wird von Aceton und Essigester sehr leicht, ziemlich schwer von Chloroform und Alkohol, sehr schwer von Benzol aufgenommen.

Nach der Drehung der reinen Säure mußten die 21 g aktives Rohprodukt etwa 10 % davon oder 2.2 g enthalten haben.

Es gelang in der Tat, aus dem Filtrat der 1.7 g durch Einengen noch 0.9 g bei 173° schmelzende Säure zu isolieren.

Die etwas höhere Ausbeute mag durch schwankende Werte von α bedingt sein. Eine Menge von 0.1—0.2 g ist aber einer Spaltung

¹⁾ Dadurch erscheint auch eine Tautomerie in folgender Weise:



wie sie L. Flatow (B. 37, 1887 [1904]) beim α, γ -Diketohydrinden beobachtet hat, ausgeschlossen.

der *d*, *l*-Form zuzuschreiben. Denn beim Umlösen fiel in einem gewissen Stadium ein infolge Übersättigung linksdrehendes Filtrat ab, das nach seiner Aktivität einen Überschuß von 0.1—0.2 g der *l*-Form enthielt.

Aus dieser Lösung konnten in der gleichen Weise 0.15 g der linksdrehenden Säure isoliert werden. Sie wurde als solche gekennzeichnet durch den Schmp. 173°, das Verhalten gegen Sodalösung und die optische Aktivität ihrer Eisessiglösung:

$$[\alpha]_D^{20} = - \frac{2.88^\circ \cdot 100}{2.11 \cdot 1.055} = - 129.4^\circ.$$

Eine Mischung gleicher Teile von *d*- und *l*-Säure schmolz wie das Chlorierungsprodukt der inaktiven Ketosäure bei 146—147°.

l-Dihydro-isocumarin-hydrindon-3.2-spiran.

Zur Verwandlung in das Lacton wurde eine Aufschlammung von 0.5 g der *d*-Säure $C_{17}H_{13}O_3Cl$ mit Sodalösung versetzt. Den Niederschlag feiner Nadeln saugte man nach einer Stunde ab und trocknete ihn bei 100°. Seine Menge war 0.43 g oder fast die berechnete; der Schmelzpunkt lag bei 175°, so daß schon das Rohprodukt die fast reine aktive Form darstellte.

Beim Umlösen erhielt man glänzende, leichte Nadeln vom Schmp. 177°, während früher 176° beobachtet worden war. Sehr gut stimmte die Drehung der Benzollösung mit dem alten Wert -65.3° überein. Es wurde gefunden:

$$[\alpha]_D^{20} = - \frac{0.87^\circ \cdot 100}{1.52 \cdot 0.88} = - 65^\circ.$$

Die Analyse bestätigte die Formel:



d-Dihydroisocumarin-hydrindon-3.2-spiran.

In derselben Weise wurde aus der *l*-Säure das nach rechts drehende Lacton erhalten. Es schmolz ebenfalls bei 177° und gab mit gleichen Teilen des *l*-Lactons vermischt den Schmp. 154° des inaktiven Lactons.

Hrn. Dr. Hubert Rauch danke ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Hilfe bei diesen Versuchen.

124. A. Michaelis: Berichtigung.

(Eingegangen am 3. Juni 1915.)

In der Abhandlung über Arseno-benzoesäuren in Heft 8 dieser Berichte habe ich angeführt, daß die *o*-Benzarsinsäure noch nicht bekannt sei. Das ist ein Irrtum; sie ist bereits von H. Bart¹⁾ synthetisch durch Einwirkung von Natriumarsenit auf diazotierte Anthranilsäure erhalten worden. Eine 4-Acetamino-*m*-arsenobenzoessäure ist den Höchster Farbwerken patentiert²⁾.

¹⁾ D. R.-P. 250264 [1912].²⁾ D. R.-P. 212205 [1909].**Berichtigungen.**

Jahrg. 48, Heft 7, S. 827, 56 mm v. o. lies: »Reaktionsgeschwindigkeit«
 statt »Reaktionstemperatur«.
 » 48, » 7, » 827, 135 mm v. o. lies: »ersetzt« statt »versetzt«.

Sitzung vom 14. Juni 1915.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 31. Mai wird genehmigt.

Der Vorsitzende gedenkt sodann der Verstorbenen aus dem Mitgliederkreise, vor allem des kürzlich verschiedenen lebenslänglichen Mitgliedes, Hrn. Hugo Müller, und bringt den folgenden, von dem Stiefbruder des Dahingeshiedenen, Hrn. Prof. Johannes Müller in Düsseldorf, gütigst zur Verfügung gestellten Nachruf zur Verlesung.

»Am 23. Mai erlag auf seinem Landsitz Crosby Hill in Surrey plötzlich einem Herzschlag das lebenslängliche Londoner Mitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft Dr.

HUGO MÜLLER,

F. R. S., Ehrendoktor (Ll. D.) der Universität St. Andrews, Vizepräsident und ehemals Präsident der Chemical Society of London, wohl der älteste persönliche Schüler von Wöhler und Liebig.

Hugo Müller war geboren am 31. Juli 1832 zu Wunsiedel in Oberfranken als Sohn eines Spinnereibesitzers. Schon während der Nürnberger Schulzeit beschäftigte er sich eingehend mit Chemie; das der Heimat nahegelegene Fichtelgebirge und ebenso, nach des Vaters Übersiedelung nach Weiden in der Oberpfalz, der bayrische Wald, gaben Gelegenheit zu geologischen und mineralogischen Exkursionen, auf denen er den Grund zu seinen wertvollen Sammlungen legte. Die reichen, so gesammelten, mineralogischen Erfahrungen ermöglichten es ihm später, seinen Lehrern wertvolles Untersuchungsmaterial zu liefern. Mit 17 Jahren bezog er die Universität Leipzig, um unter Sartorius von Waltershausen Geologie zu studieren. Bald aber wandte er sich ganz der Chemie zu und ging deshalb nach Göttingen, wo er bald Wöhlers besondere Aufmerksamkeit auf sich zog. Im Alter von 20 Jahren promovierte er in Göttingen mit einer Dissertation über die Ammoniakverbindungen des Palladiums (Palladosammin etc., A. 86, 341 ff.), einer mit geringem Material so erschöpfend durchgeführten Untersuchung, daß erst nach mehr als 50 Jahren durch Gutbier Ergänzungen geliefert wurden.

Im Frühjahr 1853 übersiedelte der junge Doktor nach München, um auf Wöhlers persönliche Empfehlungen hin in Liebigs Laboratorium einzutreten (Briefe Liebigs an Wöhler vom 14. März und 18. April 1853). Hier arbeitete er neue Verfahren zur Darstellung von schwefelsaurem und kohlen-saurem Lithium aus (A. 85, 251), welches er aus Triphyllin (von Bodenmair) darstellte. Liebig wollte diese Lithiumpräparate zur Herstellung leicht flüssiger optischer Gläser verwenden (Brief Liebigs an Wöhler vom 5. Dez. 1853), was nicht ausgeführt wurde; wohl aber fand das Lithiumcarbonat wegen seines Lösungsvermögens für Harnsäure rasch medizinische Verwendung. 1854 übermittelte Liebig ein Angebot, zunächst als Privatassistent zu Warren De la Rue nach London zu gehen. Man muß sich der damaligen kleinen deutschen Verhältnisse erinnern, um die freudige Annahme der Aufforderung zu verstehen. Warren De la Rue war als Inhaber der auch heute noch berühmten Weltfirma Thomas De la Rue & Co., die, eine der bedeutendsten Unternehmungen, z. B. sämtliche Banknoten, Briefmarken u. dergl. für das gesamte britische Weltreich herstellte, im Besitze eines enormen Vermögens; er verwendete dies nicht nur in liberalster Weise zur Unterstützung der Wissenschaft, sondern — wie in England so häufig — fand er neben seiner industriellen Tätigkeit noch Muße, selbst auf dem Gebiete der Physik, Chemie und Astronomie als ausgezeichnete Forscher zu wirken. Von den Arbeiten De la Rues, an denen Hugo Müller beteiligt war, seien die berühmten Mondphotographien erwähnt, welche die erste Verwendung der Photographie für astronomische Zwecke überhaupt darstellten; ferner gab Hugo Müller ein vorzügliches Silberelement an (in Poggendorffs Annalen beschrieben), aus dem eine Riesenbatterie von 10000 Elementen (seinerzeit die mächtigste Elektrizitätsquelle der Welt) aufgebaut wurde, die De la Rue und er u. a. zu wichtigen Untersuchungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen benutzten. Weiter beteiligte sich Müller an den Arbeiten über die Carminsäure (De la Rue ist bekanntlich der Entdecker der Nitro-coccussäure), bei welcher Gelegenheit er in der Cochenille sehr bemerkenswerter Weise neben Leucin und Tyrosin erhebliche Quantitäten von Inosit auffand.

Die auf Grund dieser Arbeiten sich ergebenden herzlichen persönlichen Beziehungen zu Warren De la Rue, noch mehr wohl industriell wichtige Entdeckungen, über die leider nichts veröffentlicht worden ist, führten nach einiger Zeit dazu, daß der deutsche Chemiker als Teilhaber einer der Chefs des englischen Welthauses wurde, das er auch nach De la Rues Tode noch lange Zeit leitete.

London war bekanntlich in den 50er und 60er Jahren ein Sammelpunkt ausgezeichneter deutscher Chemiker. Aus dem damaligen Freundeskreise seien hier genannt A. W. v. Hofmann, Jakob Volhard, Peter Griess, Böttinger, A. Leibius (später Münzmeister von Australien in Sydney), M. Holtzmann, der spätere Privatsekretär Eduards VII. Besonders herzliche Freundschaft aber verband aus dieser Zeit durch Jahrzehnte Hugo Müller mit August Kekulé, der in seiner Benzolrede (B. **23**, 1306 [1890]) an diese Freundschaft erinnert hat, wo er die Entstehung der Strukturchemie schildert, die im Anschluß an eine chemische Diskussion mit seinem Freunde entstanden sei.

Von wichtigen Arbeiten aus der ersten Londoner Zeit seien genannt — neben der Auffindung von Rosolsäure in lange aufbewahrtm Phenol u. a. — vor allem die Untersuchungen über Halogenierungsmethoden. Hugo Müller verdankt die Wissenschaft die wichtige Erkenntnis, daß die Einführung von Halogen katalytisch beeinflussbar ist (Soc. **15**, 41, C. **1862**, 682). Der erste von ihm beschriebene Halogenüberträger war das Jod. Später fand er, daß sich mit diesem eine erschöpfende Chlorierung des Benzols nicht durchführen läßt, wohl aber mit Antimonchlorid. Es folgte die erste Synthese der Malonsäure aus Chlor-essigsäure und Cyankalium und nachfolgende Verseifung der gebildeten Cyan-essigsäure. Die weitere Anwendung der wichtigen neugefundenen Methode wurde auf Grund eines freundschaftlichen Abkommens Kolbe überlassen, der dieselbe Synthese fast gleichzeitig unabhängig durchgeführt hatte; die beiden Abhandlungen Kolbes und Müllers stehen denn auch in den Annalen friedlich neben einander.

1866 machte Hugo Müller die interessante Beobachtung, daß beim Erwärmen von Rosanilinsalzen mit Alkohol und Cyankalium Hydrocyanrosanilin entsteht. Dieser Körper hat später in den Händen von Emil Fischer und von Hantzsch eine Rolle für den Konstitutionsbeweis des Rosanilins gespielt.

Eine Frucht langjähriger phytochemischer und botanischer Studien war das klassische Buch »Die Pflanzenfaser und ihre Aufbereitung für die Technik« (Braunschweig, Vieweg 1876), welche Abhandlung auch als Teil des von A. W. v. Hofmann herausgegebenen »Amtlichen Berichtes über die Wiener Weltausstellung 1873« erschienen ist; obwohl durch Wiesners Arbeiten heute überholt, ist das Buch durch die Fülle von Originaluntersuchungen auch heute noch wertvoll. Die darin mitgeteilte Brommethode zur quantitativen Bestimmung der Cellulose hat, obwohl zweifellos das exakteste aller bekannten Verfahren, merkwürdigerweise das »Weender Verfahren« nicht zu verdrängen vermocht.

Sobald der Rücktritt von der Leitung seiner Firma ihm erwünschte Muße gab, nahm der 70jährige die rein wissenschaftliche chemische Forschung wieder auf, der er sich in dem seiner Mitleitung unterstellten Davy-Faraday-Laboratorium widmete. Angeregt durch die von Johannes Müller aufgenommenen Untersuchungen, begann er zunächst eigene alte Beobachtungen aus den 60er und 70er Jahren, Inosit und Quercit betreffend, zu wiederholen. So beschrieb er (Proceedings Chem. Soc. **23**, 218 [1907]) das Vorkommen von Quercit in den Blättern von *Chamaerops humilis*; ferner (ibid.) ein neues Isomeres des Inosits, den Cocosit aus *Cocos nucifera* und *Cocos plumosa*, und eine Reihe von Bromverbindungen (Bromhydrine) des Inosits. Endlich wies er (Journ. Chem. Soc. **101**, 2383—2410) die Identität von Scyllit, Cocosit und Quercinit nach, vor allem aber gelang ihm die größte Entdeckung in der Inositreihe seit Maquenne, die Umwandlung des Inosits in 2 neue Isomere, Isoinosit und ψ -Inosit, durch Einwirkung von HCl in Eisessig bei hoher Temperatur. Es war die Arbeit eines 80jährigen! Kurz vorher (Journ. Chem. Soc. **99**, 967—968) hatte er das Vorkommen von Alizarin im Rhabarber beschrieben.

Ein tragisches Geschick hat es gefügt, daß der alte Pionier der deutschen Chemie in England inmitten eines deutsch-englischen Krieges heimgehen mußte, den er noch kurz vor seinem Ausbruch für undenkbar erklärt hatte, weil er ein Wahnsinn wäre.«

Auf dem Felde der Ehre sind von unsern Mitgliedern gefallen:

Dr. W. Groß-Selbeck, Höchst a. M.,

Dr. M. Rapaport, Berlin-Halensee.

Zur Ehrung der Toten erheben sich die Versammelten von ihren Sitzen.

Mit dem Eisernen Kreuz wurden ausgezeichnet:

Dr. Kurt Kirschten, Charlottenburg; Dr. G. Mosebach, Zwickau; Dr. Paul Remmert, Charlottenburg; E. Rhodius, Bonn; Dr. W. Walter, Leverkusen; Dr. O. Wolfes, Darmstadt.

Der Vorsitzende begrüßt das auswärtige Mitglied, Hrn. O. Hönigsmied aus Prag, welcher noch nachträglich einen Vortrag für die heutige Sitzung angemeldet hatte.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Huss, Richard, Tübingen;

Tausz, Dr.-Ing. E., Pécs (Ungarn);

Kautsky, H., Berlin-Halensee.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. K. Hoesch: Eine neue Synthese aromatischer Ketone. — Vorgetragen vom Verfasser.
2. F. Mylius und E. Groschuff: Über die Analyse von nominell reinem Wismut. — Vorgetragen von Hrn. F. Mylius.
3. O. Hönigschmied: Über das Atomgewicht des Uranbleis. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

125. P. J. Montagne: Über die Konstitution der durch Nitrierung des 4.4'-Dichlor- und des 4.4'-Dibrom-benzophenons erhaltenen 4.4'-Dichlor-dinitro- und 4.4'-Dibrom-dinitro-benzophenone.

[Mitteilung aus d. Laboratorium für Organische Chemie d. Universit. Leiden.]

(Eingegangen am 26. Mai 1915.)

Behufs einer Untersuchung, deren Ergebnis ich später zu veröffentlichen hoffe, war es mir wichtig, die Stellung der Nitrogruppen im nitrierten 4.4'-Dichlor- und 4.4'-Dibrom-benzophenon zu kennen. Das 4.4'-Dibrom-dinitro-benzophenon ist von Schöppf¹⁾ bereitet worden aus 4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon, wodurch die Stellung der einen Nitrogruppe bestimmt war; die Stellung der zweiten Gruppe wurde nicht festgestellt.

Das 4.4'-Dichlor-dinitro-benzophenon war schon früher²⁾ von mir bereitet worden aus dem 4.4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon, wodurch ebenfalls die Stellung der einen Nitrogruppe festgestellt werden konnte; die Stellung der zweiten Gruppe wurde auch von mir nicht bestimmt.

Consonno³⁾ veröffentlichte zwar 1904 eine Abhandlung, in der er einen Beweis für die 3.3'-Stellung der beiden Nitrogruppen in dem durch Nitrierung des 4.4'-Dichlor-benzophenons erhaltenen Dichlor-dinitro-benzophenon lieferte; da jedoch der Schmelzpunkt seines Ni-

¹⁾ B. 24, 3774 [1891]. ²⁾ R. 21, 26 [1902]. ³⁾ G. 34, I, 374 [1904].

trierungsprodukts um 12° von dem von mir gefundenen abwich, wagte ich es nicht, die von ihm erhaltenen Resultate betreffs der Konstitution des Nitrierungsprodukts ohne weiteres auf das von mir bereitete zu übertragen.

Dazu kam noch, daß, während ich dabei war das Ausgangsprodukt herzustellen, eine Abhandlung von Maron und Fox¹⁾ veröffentlicht wurde, in der ebenfalls das Dichlor-dinitro-benzophenon beschrieben und dafür ein Schmelzpunkt angegeben wurde, der mit dem von mir gefundenen übereinstimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen standen in so großem Widerspruch mit den Consonnoschen Resultaten, daß es gänzlich ausgeschlossen erschien, die Folgerungen Consonnos betreffs seines Präparates auf das von Maron und Fox und von mir hergestellte zu übertragen:

Es war daher jetzt noch nötig, die Stellung der einen Nitrogruppe in dem von mir bereiteten Dichlor-dinitro-benzophenon zu bestimmen. Dasselbe gilt für das von Schöppf hergestellte Dibrom-dinitro-benzophenon, wobei die Stellung der zweiten Nitrogruppe zwar wahrscheinlich gemacht, jedoch nicht unwiderlegbar bewiesen worden war.

Die Konstitutionsbestimmung der beiden Produkte führte ich folgendermaßen aus:

Erstens stellte ich fest, daß die Stellung der beiden Nitrogruppen im Dibrom-dinitro-benzophenon und im Dichlor-dinitro-benzophenon dieselbe ist und schloß daraus, daß die Stellung, welche für die eine Verbindung festgestellt werden konnte, auch für die andre gelten müsse.

Die Gleichheit der Stellung der Nitrogruppen wurde dadurch festgestellt, daß ich bewies, daß infolge der Substitution durch die Aminogruppen der Bromatome in dem einen Produkt und der Chloratome in dem anderen, in beiden Fällen dasselbe Diamino-dinitro-benzophenon entsteht²⁾. Ebenso entstand dasselbe Dianilido-dinitro-benzophenon durch die Substitution der Bromatome bezw. Chloratome durch die Anilidogruppe³⁾.

¹⁾ B. 47, 2774 [1914]. Diese Abhandlung gibt in verkürzter Form die Forschungsergebnisse, welche schon in der Dissertation des Hrn. Fox veröffentlicht worden waren. Hr. Dr. Maron hatte die Güte, mir auf meine Anfrage diese Dissertation zugehen zu lassen, wofür ich ihm hiermit meinen Dank abstatte.

²⁾ Der Schmelzpunkt dieses Produkts stimmte mit dem von Maron und Fox, nicht aber mit dem von Consonno gefundenen überein.

³⁾ Die Gleichheit der beiden Produkte beweist ebenfalls, daß die Chloratome des einen Benzophenons die nämliche Stellung einnehmen, wie die Bromatome des andern Benzophenons. Hierdurch werden die früher gelieferten Beweise (Montagne, R. 21, 10 [1902]; Biltz, A. 296, 233 [1897]), daß beide eine *para*-Stellung einnehmen, bestätigt.

Die Stellung der Nitrogruppen im Dibrom-dinitro-benzophenon wurde dann folgendermaßen festgestellt:

Das durch Reduktion des Dibrom-dinitro-benzophenons erhaltene Dibrom-diamino-benzophenon wurde mit Natriumamalgam und Alkohol gekocht, wodurch es sich in ein Diamino-benzhydrol verwandelte, welches bei 128.5° schmolz. Es ist dieses der Schmelzpunkt des 3.3'-Diamino-benzhydrols. Zur fernereren Bestätigung dieser Tatsache wurde das 3.3'-Diamino-benzhydrol auch auf anderm Wege bereitet: 3.3'-Dinitro-diphenylmethan $\rightarrow$ 3.3'-Dinitro-benzophenon $\rightarrow$ 3.3'-Diamino-benzophenon $\rightarrow$ 3.3'-Diamino-benzhydrol. Die beiden Produkte erwiesen sich als identisch.

Hieraus ergibt sich, daß das 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzophenon sich bei der Substitution der beiden Bromatome durch Wasserstoff in 3.3'-Diamino-benzhydrol verwandelt. Die beiden Aminogruppen sowie die beiden Nitrogruppen befinden sich also in den Stellungen *m, m'*.

Hieraus ergibt sich also für die Struktur des Nitrierungsprodukts des Dibrom-benzophenons: 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-benzophenon und ebenso für die korrespondierende Chlorverbindung: 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon.

Aus der Struktur des Dichlor- bzw. Dibrom-dinitro-benzophenons, wie ich sie oben festgestellt habe, ergibt sich, daß das daraus bereitete Diamino-dinitro-benzophenon sich durch Reduktion in ein Tetramino-benzophenon verwandeln muß, in dem die vier Aminogruppen die Stellung 3.4.3'.4' einnehmen müssen, d. h. in eine Verbindung, welche zweimal die *o*-Diamin-Gruppe enthält und sich also mit *o*-Diketonen, z. B. mit Phenanthrenchinon zweimal kondensieren muß.

Ein Versuch bewies, daß dieses auch wirklich der Fall war; eine essigsäure Lösung des Tetramins und eine ebensolche Lösung des Phenanthrenchinons ergaben sogleich einen Niederschlag von Di[phenanthro-phenazin]-keton.

In eben derselben Weise hatte Consonno bei seinem Produkt festgestellt, daß die Chlor- und Nitrogruppen zu einander in der *ortho*-Stellung ständen, daß also die Verbindung die Struktur 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon besitzen müsse. Hier zeigt sich daher die merkwürdige Tatsache, daß durch Nitrierung eben desselben 4.4'-Dichlor-benzophenons von verschiedenen Forschern (einerseits Consonno, andererseits Maron und Fox und Montagne) zwei Produkte erhalten wurden, deren physikalische und chemische Eigenschaften verschieden sind, und für welche von beiden Seiten die

gleiche Konstitution festgestellt wurde (welche Konstitution man schon von vornherein als die einzig mögliche angenommen hätte).

Woher diese Differenz kommt, läßt sich nicht bestimmen, vielleicht treten hier verschiedene Modifikationen auf, doch wäre in dem Fall die Differenz gewiß ungewohnt groß.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht der Produkte nebst ihren von den verschiedenen Forschern gefundenen Schmelzpunkten:

	Consonno	Maron-Fox	Montagne
	Schmp.	Schmp.	Schmp.
4.4'-Dichlor-benzophenon	146°	—	147 ³ / ₄ °
4.4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon . .	—	88–89°	87°
4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon	120°	132–133°	132.5
4.4'-Diamino-3.3'-dinitro-benzophenon	121°	287–289°	293.5
4.4'-Dianilino-3.3'-dinitro-benzophenon	212° ¹⁾	—	226.5
4.4', 3.3'-Tetraamino-benzophenon . .	155°	—	217°
Di-[phenanthro-phenazin]-keton . .	160°	—	370–380° ungefähr.

Wie ersichtlich, stimmen im allgemeinen die von Maron und Fox und von mir gefundenen Schmelzpunkte überein, während die Consonnoschen abweichen. Von allen diesen Verbindungen ist nur das Dianilino-dinitro-benzophenon bei Consonno und bei den andern Forschern so ziemlich gleich. Dieses könnte andeuten, daß auch das Ausgangsprodukt (das Dichlor-dinitro-benzophenon) das nämliche sein könnte, wenn es in dem Falle auch unerklärlich wäre, daß das daraus von verschiedenen Forschern bereitete Diamino-dinitro-benzophenon eine Differenz von mehr als 160° im Schmelzpunkt zeigt.

Die Löslichkeit des Produkts, sowie des daraus abgeleiteten Kondensationsprodukts mit Phenanthrenchinon ist ebenfalls gänzlich abweichend.

Experimenteller Teil.

1. 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzophenon,



wurde erhalten durch Reduktion des entsprechenden 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenons²⁾ mittels Zinnchlorürs und Salzsäure, darauf wurde mit Kalilauge übersättigt, der Niederschlag über Asbest filtriert und aus Alkohol

¹⁾ Biltz, B. 24, 3774 [1891], Schmp. 219°.

²⁾ Montagne, R. 21, 26 [1902].

umkrystallisiert (wenn nötig unter Zusatz von Kohle), aus dem es sich in klar-gelben Nadeln absetzt. Schmp. 167.5° (T. A. K.)¹⁾.

0.1569 g Sbst.: 0.1595 g AgCl. — 0.1920 g Sbst.: 16.7 ccm N (13.5°, 765 mm).

$C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$. Ber. N 9.96, Cl 25.26.

Gef. » 10.27, » 25.15.

2. 4,4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon²⁾,

4Br.3NO₂.C₆H₃.CO.C₆H₄.Br(4).

Dieses Keton entstand durch Erhitzung einer Mischung von 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid³⁾, Brombenzol und Aluminiumchlorid auf 80–90° im Ölbade. Bearbeitung nach der bekannten Weise. Zwecks Reinigung wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert, dann im Vakuum destilliert und von neuem aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. (Die alkoholische Mutterlauge gibt nach Abdampfung einen Rückstand, der einen niedrigeren unscharfen Schmelzpunkt zeigt, vermutlich ist hier das 4,2'-Dibrom-3-nitro-benzophenon beigemischt.)

Durch Krystallisation aus Essigäther ergaben sich sehr schöne Krystalle. Sdp.₁₀ 287° (T. A.), Schmp. 119.5° (T. A. K.).

Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Professors Dr. Jaeger (Groningen) verdanke ich folgende krystallographische Mitteilung:

Das 4,4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon, Schmp. 119.5°, krystallisiert aus Äthyl-acetat in schönen, weingelben, kleinen Krystallen, welche gewöhnlich eine flache, an dem einen Ende abgeschrägte Nadelform annehmen.

¹⁾ Die Buchstaben (T. A.) wurden den Temperaturangaben beigegeben, wenn dieselben mit einem verkürzten Thermometer nach Anschütz aufgenommen worden sind. Findet sich noch dazu ein K. (T. A. K.), so ist gemeint, daß ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrolliertes verkürztes Thermometer benutzt wurde.

²⁾ Schöpf, B. 24, 3772 [1891].

³⁾ Im Gegensatz zu der Angabe von Grohmann (B. 23, 3446 [1890]) ist das 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid ohne Zersetzung im Vakuum destillierbar: Sdp.₁₄ 178° (T. A.). Die zur Darstellung nötige *p*-Brom-benzoesäure wurde aus *p*-Brom-toluol erhalten, welches mittels Diazotierung in einer Bromwasserstofflösung bereitet worden war. Nach Zersetzung der Diazolösung durch Naturkupfer sowie durch Cuprobromid ließ sich bei sorgsamer Fraktionierung des Rohprodukts in beiden Fällen als erste eine geringe Fraktion gewinnen vom Sdp.₇₅₇ 110¹/₄–110³/₄ bzw. Sdp.₇₆₀ 110¹/₂–110³/₄°, d. h. der Siedepunkt des Toluols. Auch hier ist also wahrscheinlich als Nebenprodukt Toluol entstanden, was übereinstimmt mit dem Ergebnis, das früher bei der Verarbeitung des *o*-Toluidins erhalten worden war (R. 31, 314 [1912]). Dabei war jedoch das Quantum an Toluol bedeutend größer.

Monoklin, wahrscheinlich sphenoidisch.

$$a:b:c = 2.6352:1:4.4498,$$

$$\beta = 89^\circ 10\frac{3}{4}'.$$

Beobachtete Formen:

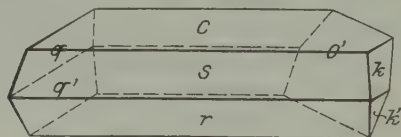
$c = \{001\}$, stark vorherrschend, meistens etwas gekrümmt und mehr-
mehrfach reflektierend;

$s = \{101\}$, und $r = \{10\bar{1}\}$, ungefähr gleich breit und beide sehr
glänzend;

$q = \{0\bar{1}1\}$, gut entwickelt und scharf reflektierend;

$k = \{011\}$, mit weit kleineren und schmäleren Flächen als q , jedoch
sehr gut meßbar, wenn auch matter spiegelnd;

$o' = \{\bar{2}1\bar{3}\}$, meistens mit einer einzigen matt-spiegelnden Fläche an-
wesend.



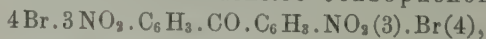
4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon.

Der Habitus ist dicktafelig nach $\{001\}$, mit einer Streckung nach der b-Achse.

Gefunden:	Berechnet:
$c:q = (001):(0\bar{1}1) = ^* 77^\circ 20'$	—
$c:s = (001):(101) = ^* 58^\circ 49'$	—
$r:c' = (10\bar{1}):(00\bar{1}) = ^* 60^\circ 2'$	—
$s:r = (101):(10\bar{1}) = 61^\circ 10'$	$61^\circ 9'$
$q:q = (0\bar{1}1):(0\bar{1}\bar{1}) = 25^\circ 20'$	$25^\circ 20'$
$s:q = (0\bar{1}1):(101) = 83^\circ 28'$	$83^\circ 29'$
$s:k' = (101):(01\bar{1}) = 96^\circ 32'$	$96^\circ 31'$
$k':o' = (01\bar{1}):(\bar{2}1\bar{3}) = 38^\circ 3'$	$38^\circ 7'$
$o':s' = (\bar{2}1\bar{3}):(\bar{1}0\bar{1}) = 45^\circ 25'$	$45^\circ 21'$
$c:o = (001):(\bar{2}1\bar{3}) = 61^\circ 28'$	$61^\circ 23\frac{2}{3}'$

Eine deutliche Spaltbarkeit ließ sich nicht feststellen. In der Zone der Orthodiagonale ist die Auslöschung überall rechtwinklig; die optische Achsen-
ebene ist $\{010\}$, indem die erste Bisectrix fast senkrecht auf $\{001\}$ steht.
In Luft gemessen erscheint der scheinbare Achsenwinkel nur klein.

3. 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-benzophenon¹⁾,



wurde bereitet durch Nitrierung des 4.4'-Dibrom-benzophenons mittels
der 5-fachen Menge wasserfreier Salpetersäure und durch Nitrierung

¹⁾ Schöppf, B. 24, 3774 [1891].

des 4,4'-Dibrom-3-nitro-benzophenons mittels der 3-fachen Menge Salpetersäure unter Wasserkühlung. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es selbst in der Siedehitze schwer löslich ist, oder leichter aus Benzol wurde das Produkt gereinigt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte sowie ihre Mischung schmolzen bei 157.5° (T. A. K.).

4. 4,4'-Dibrom-3,3'-diamino-benzophenon,
 $4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2(3) \cdot \text{Br}(4)$.

Die Reduktion der entsprechenden Nitro-Verbindung geschah mittels Zinnchlorürs und Salzsäure, unter Zusatz von Alkohol bei 1 1/2-tägigem Kochen am Rückflußkühler. Nach Abdampfung des Alkohols wurde mit Kalilauge übersättigt und der Niederschlag auf Asbest abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert, wenn nötig unter Zusatz von etwas Kohle. Ausbeute über 80%. Schmp. 178.5–179° (T. A. K.).

0.1541 g Sbst.: 0.1566 g AgBr. — 0.3230 g Sbst.: 21.2 ccm N (14.5°, 762 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}_2$. Ber. N 7.56, Br 43.24.
 Gef. » 7.68, » 43.26.

5. 4,4'-Diamino-3,3'-dinitro-benzophenon¹⁾,
 $4\text{NH}_2 \cdot 3\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2(3) \cdot \text{NH}_2(4)$.

a) Darstellung aus 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitro-benzophenon. 4 g 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitro-benzophenon wurden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak (unter Wasserkühlung gesättigt) und 20 ccm absolutem Alkohol in der Einschmelzröhre 2 Tage lang auf 150° erhitzt; nach der Abkühlung war die Röhre mit großen, roten Nadeln angefüllt, zwischen denen sich meistens einige gelbe befanden.

Der ganze Inhalt wurde in Wasser gebracht, der Niederschlag abgewaschen, getrocknet, mit Alkohol ausgekocht, bis sich fast nichts mehr löste und aus viel absolutem Alkohol umkrystallisiert, aus dem das Produkt sich in roten Nadeln absetzte. Auch hier waren gewöhnlich einzelne gelbe Nadeln beigemischt; ausnahmsweise entstanden diese gelben Nadeln als Hauptprodukt. Nachdem das Produkt einige Male umkrystallisiert war, schmolz es bei 293.5° (T. A. K.), nachdem die rote Verbindung in die gelbe übergegangen war.

b) Die Darstellung aus 4,4'-Dibrom-3,3'-dinitro-benzophenon ging ebenso wie im vorhergehenden Fall vor sich; Erhitzen während eines Tages genügte jedoch. Schmp. 293.5° (T. A. K.); eine Mischung der

¹⁾ Consonno, G. **34**, I, 379 [1904]; Maron und Fox, B. **47**, 2781 [1914].

beiden nach a) und nach b) bereiteten Verbindungen hatte denselben Schmelzpunkt.

6. 4,4'-Dianilino-3,3'-dinitro-benzophenon¹⁾,
 $4(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}).3\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_3.\text{NO}_2(3).(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH})(4).$

a) Darstellung aus 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitro-benzophenon. 4 g 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitro-benzophenon, 16 g Anilin und 40 ccm Alkohol wurden in der Einschmelzröhre während eines Tages auf 150° erhitzt. Dann wurde das Ganze in Wasser gebracht, aufgekocht, abfiltriert, abgewaschen mit Alkohol und mehrere Male aus Toluol umkrystallisiert, daraus sich ein gelbbraunes²⁾ Produkt absetzte. Schmp. 226.5° (T. A. K.). Nahe dem Schmelzpunkt geht das gelbbraune Produkt in ein schön rotgefärbtes über; geschmolzen zeigt es sich als dunkelrote Flüssigkeit.

b) Die Darstellung aus 4,4'-Dibrom-3,3'-dinitro-benzophenon ging ebenso wie im vorigen Fall vor sich. Schmp. 226.5° (T. A. K.). Eine Mischung der beiden Produkte hatte denselben Schmelzpunkt.

7. 3,4,3',4'-Tetraamino-benzophenon³⁾,
 $3,4(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2(3,4),$

wurde erhalten durch Kochen einer Mischung von 9 g Diamino-dinitro-benzophenon, 45 g kryst. Zinnchlorür, 100 ccm Alkohol und 75 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.195) und etwas Zinn. Nach Beendigung der etwas heftigen Reaktion wurde noch während einer Stunde gekocht. Dann wurde das Produkt in Wasser gegossen und nach Abdampfung des Alkohols auf dem Dampfbade mit Kalilauge übersättigt. Der Niederschlag wurde über Asbest abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. (Beim Trocknen verwitterten die Krystalle.) Das Umkrystallisieren aus Alkohol wurde wiederholt, bis hellgelbe Nadeln erhalten wurden, und nachher wurde noch einmal aus Wasser umkrystallisiert. Es schieden sich lange, gelbe Nadeln ab, die mutmaßlich je nach der Konzentration und der Krystallisationstemperatur Krystallwasser enthalten oder nicht. Den Umständen, mit denen

¹⁾ Consonno, G. **34**, I, 377 [1904]; Biltz, B. **24**, 3774 [1891].

²⁾ Wahrscheinlich existiert noch eine andere Modifikation. In höchst seltenen Fällen setzten sich neben jenem gelbbraunen Produkt in geringem Maße kleine, schöne, dunkelrote Krystalle ab, welche denselben Schmelzpunkt besaßen. Vielleicht geht die gelbbraune Modifikation vor dem Schmelzen in diese rote über.

³⁾ Consonno, G. **34**, I, 380 [1904].

dieses zusammenhing, wurde nicht nachgeforscht. Schmelzpunkt des trocknen Produkts 217° (T. A. K.).

0.1205 g Sbst.: 24.3 ccm N (14° , 755 mm).

$C_{13}H_{14}ON_4$. Ber. N 23.14. Gef. N 23.46.

8. Di-[phenanthro-phenazin]-keton¹⁾.

Eine siedende Lösung von 2 g Tetraamino-benzophenon in 100 ccm Essigsäure wurde einer siedenden Lösung von 4 g Phenanthren-chinon in 100 ccm Essigsäure beigegeben. Es scheidet sich sogleich ein Niederschlag ab. Am nächsten Tage wurde abfiltriert, erwärmt in Essigsäure, filtriert, abgewaschen mit Alkohol, getrocknet und aus Benzyl-acetat umkrystallisiert. (Das Produkt ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.) Die Krystallisation war mangelhaft. Einen scharfen Schmelzpunkt hat das Produkt nicht; bei mehrmaliger Wiederholung schmolz es nach vorhergehender Dunkel-färbung meistens zwischen 370° und 380° , einige Male schon bei niedrigerer Temperatur.

0.1844 g Sbst.: 15.2 ccm N (15° , 756 mm).

$C_{41}H_{22}ON_4$. Ber. N 9.53. Gef. N 9.55.

9. 3,3'-Dinitro-diphenylmethan, $3NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (3),

wurde bereitet nach einem der Verfahren von Thorp und Wildman²⁾. Eine Mischung von 10 g *m*-Nitro-benzylalkohol, 20 ccm Nitrobenzol und 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurde während 3 Tagen bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wonach sie auf Eis ausgegossen wurde. Am nächsten Tage wurde an der Saugpumpe filtriert, wobei auch das Nitrobenzol durch das Filter ging, dann mit Wasser abgewaschen, darauf mit ein wenig Aceton und schließlich solange mit Alkohol, bis dieser farblos durch das Filter ging. Dann wurde das Rohprodukt mit Wasser aufgekocht, filtriert, mit Alkohol abgewaschen, getrocknet, zuerst aus Aceton umkrystallisiert und dann aus Essigsäure. Schmp. 175.5° (T. A. K.).

Als Schmelzpunkt des 3,3'-Dinitrodiphenyl-methans geben Gattermann und Rüdts³⁾ 172° , Schöpf⁴⁾ 174° , Meyer und Rohmer⁵⁾ $171-173^{\circ}$ an; Baeyer⁶⁾, der eine Reinigung des von Gattermann und Rüdts erhaltenen Produkts vornahm, gibt als Schmp. 180° an. Es ist mir nicht gelungen, einen so hohen Schmelzpunkt zu erreichen, und auch Thorp, der die Baeyersche Methode erwähnt, findet als Schmp. 173° ⁷⁾ (merkwürdigerweise ist auch der von Baeyer in der-

¹⁾ Consonno, G. **34**, I, 381 [1904]. ²⁾ Am. Soc. **37**, 373 [1915].

³⁾ B. **27**, 2295 [1894]. ⁴⁾ B. **27**, 2322 [1894]. ⁵⁾ B. **33**, 256 [1900].

⁶⁾ A. **354**, 192 [1907]. ⁷⁾ Privatmitteilung.

selben Mitteilung angegebene Schmelzpunkt des 3.3'-Dinitro-benzophenons und des 3.3'-Dioxy-benzophenons viel höher als der von andern gefundene; s. unten).

10. 3.3'-Dinitro-benzophenon,
 $3\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 (3),$

wurde erhalten erstens durch Nitrierung des Benzophenons und durch Trennung der erhaltenen Isomeren¹⁾ (Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Toluol 155° (T. A. K.)); zweitens durch Oxydation²⁾ des 3.3'-Dinitro-diphenyl-methans. Auch dieses schmolz bei 155° (T. A. K.), wie auch der Mischschmelzpunkt der beiden Produkte 155° (T. A. K.) war.

11. 3.3'-Diamino-benzophenon,
 $3\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 (3).$

Die Reduktion des 3.3'-Dinitro-benzophenons wurde ausgeführt nach Baeyer³⁾, das so erhaltene 3.3'-Diamino-benzophenon schmolz jedoch bei 150.5°⁴⁾. Baeyer gibt als Schmp. 173°, Gattermann und Rüdts⁵⁾ 173—174°, Staedel⁶⁾ 170—171° an. Was die Ursache dieser Differenz ist, habe ich nicht erforschen können; vielleicht liegt hier eine andere Modifikation vor. Daß hier in der Tat das 3.3'-Diamino-benzophenon entstanden ist, wird bestätigt erstens dadurch, daß eine Stickstoffbestimmung Zahlen gab, welche mit einem Diamino-benzophenon übereinstimmen (ber. N 13.20, gef. N 13.29); zweitens dadurch, daß das Produkt durch Diazotierung in Schwefelsäurelösung und Verkochen das 3.3'-Dioxy-benzophenon, Schmp. 163.5°⁷⁾, lieferte; drittens dadurch, daß sich durch Reduktion mit Natriumamalgam das 3.3'-Diamino-benzhydrol, Schmp. 128.5°, bildete (s. unten).

¹⁾ Staedel, A. **283**, 165 [1894] (Schmp. 148—149°).

²⁾ Baeyer, A. **354**, 193 [1907] (Schmp. 160°). (Mackenzie, Soc. **79**, 1212 [1901], Schmp. 149°; Meyer und Rohmer, B. **33**, 256 [1900], Schmp. 152°).

³⁾ A. **354**, 192 [1907].

⁴⁾ Ein anderer Versuch ergab ein Reaktionsprodukt, welches keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte (150—160° ungefähr). Jedoch ergab auch hier die Stickstoffbestimmung Zahlen, welche mit einem Diamino-benzophenon übereinstimmen (ber. N 13.20, gef. N 13.42) und ergab eine Reduktion mittels Natriumamalgams eine sehr gute Ausbeute an reinem 3.3'-Diamino-benzhydrol.

⁵⁾ B. **27**, 2296 [1894]. ⁶⁾ A. **283**, 170 [1894].

⁷⁾ Gattermann und Rüdts, B. **27**, 2296 [1894] geben als Schmp. 163—164° an; Staedel, A. **283**, 175, gibt 162—163°, Baeyer, A. **354**, 182, 170° an.

12. 3,3'-Diamino-benzhydrol,
 $3\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2(3)$.

a) Darstellung aus 4,4'-Dibrom-3,3'-diamino-benzophenon. 7 g Dibrom-diamino-benzophenon wurden während zweier Tage mit 250 g 8-proz. Natriumamalgam in 350 ccm Alkohol gekocht; darauf wurde Wasser zugegeben, Salzsäure, um den Überschuß an Natriumhydroxyd zu neutralisieren und soviel Chlorammonium, bis kein Ammoniak mehr entwich, worauf bis auf einen kleinen Rest eingedampft wurde. Am nächsten Tage wurde abfiltriert, die anorganischen Salze wurden mittels Wassers entfernt. Um das Diamin in einigermaßen guter Ausbeute zu erhalten, wurde in folgender Weise gearbeitet:

Der Rückstand wurde einige Male mit einem kleinen Quantum Wasser ausgekocht, wodurch sich das Diamino-benzhydrol in hellgefärbten Nadeln aus dem Wasser absetzte. Als schließlich nur noch ein unreines Produkt auskristallisierte, wurden die wäßrige Lösung und der harzartige Rückstand zusammengetan, in Salzsäure gelöst, eingedampft bis auf einen kleinen Rest und tropfenweise solange mit Ammoniak versetzt, bis eine geringe Trübung entstand. Nachdem diese Trübung sich harzartig an den Wänden abgesetzt hatte, wurde filtriert, die Base mit Ammoniak ausgefällt und aufs neue mit Wasser ausgekocht. Das so erhaltene Diamino-benzhydrol wurde wieder in Salzsäure gelöst: es wurde Ammoniak hinzugefügt bis zur beginnenden Trübung und unter Zusatz von Kohle gekocht, filtriert, mit Ammoniak präzipitiert und aus Wasser umkristallisiert. Das Produkt war nahezu farblos; umkristallisiert aus Benzol schmolz es bei 128.5° (T. A. K.)¹⁾.

b) Darstellung aus 3,3'-Diamino-benzophenon. Sie geschah durch Reduktion mit Natriumamalgam²⁾ in siedender alkoholischer Lösung. Die Verarbeitung gab keine Schwierigkeiten (im Gegensatz zu der von Staedel gemachten Erfahrung). Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen, der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 128.5° (T. A. K.).

Eine Mischung dieses Produkts mit dem oben erwähnten zeigte denselben Schmelzpunkt. Die Ausbeute war etwa 90 %.

¹⁾ Beim ersten Versuch ergab es sich, daß das 3,3'-Diamino-benzhydrol bei 106° (ungefähr) schmolz, nach Erstarrung bei 128.5° ; später wurde dieses nicht mehr beobachtet, das Produkt schmolz sogleich bei 128.5° . Der zuerst gefundene Schmelzpunkt, der aufgenommen war, ohne die Temperatur genügend zu beachten, konnte daher nicht mehr genau bestimmt werden.

²⁾ Staedel, A. 218, 351.

126. A. Binz und R. Hueter: Zur Kenntnis des Isatins.

[Aus dem Chemischen Institut der Handels-Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juni 1915.)

Die am Kern sitzende Carbonylgruppe des Isatins reagiert mit Aminen entweder unter Bildung von Substanzen vom Typus des

Isatin- β -anils, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C:N.C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array}$, oder aber es treten zwei Moleküle des

Amins in Reaktion, wie es beim Dipiperidyl-isatin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C(NC}_5\text{H}_{10})_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array}$,

der Fall ist.

Arbeiten auf dem Indigogebiete veranlaßten uns, die Einwirkung des Isatins auf *p*-Phenylendiamin zu untersuchen und wir fanden hierbei, daß das Isatin je nach den Arbeitsbedingungen einerseits in normaler Weise mit einem Molekül der Base in Reaktion tritt, andererseits ähnlich wie bei der Reaktion mit Piperidin zur Bildung eines höhermolekularen Produktes Veranlassung gibt.

Das erste Reaktionsprodukt ist das bisher noch nicht dargestellte

p-Aminophenyl-imesatin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C:N.C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array}$.

Wird dieses weiter mit Isatin behandelt, oder wendet man von vornherein einen Überschuß des letzteren an, so bildet sich eine Substanz, die man als

Di-(*p*-aminophenyl-imesatyl)-imesatin,
 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C:N.C}_6\text{H}_4.\text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array} \cdot \text{OC} \begin{array}{c} \text{C:N.C}_6\text{H}_4.\text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array} \cdot \text{OC} \begin{array}{c} \text{C:N.C}_6\text{H}_4.\text{N:C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$

bezeichnen kann, und die offenbar dadurch zustande kommt, daß zunächst *p*-Aminophenyl-imesatin entsteht und dann zwei Moleküle davon sich mit einem Molekül Isatin kondensieren.

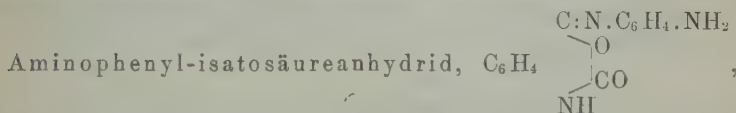
Das gleiche Kondensationsprodukt entsteht unmittelbar auch aus äquimolekularen Mengen von Isatin, *p*-Phenylendiamin-chlorhydrat und Natriumacetat, also bei Gegenwart freier Essigsäure. Unter diesen Bedingungen ist die Substanz von Möhlau und Litter¹⁾ dargestellt und, wie uns scheint, infolge eines Versehens in der Litterschen Analyse irrtümlich als *p*-Aminophenyl-imesatin beschrieben worden.

¹⁾ J. pr. [2] 73, 471 [1906].

Die Rolle der Essigsäure wird durch die Annahme verständlich, daß ein Teil der Base gebunden wird, so daß auf den Rest ein Überschuß von Isatin einwirkt.

Außer mit Isatin reagiert die freie Aminogruppe des *p*-Aminophenyl-imesatins auch mit Benzaldehyd. Das höhermolekulare Kondensationsprodukt dagegen reagiert mit Benzaldehyd nicht. Versuche, die freie Aminogruppe des *p*-Aminophenyl-imesatins durch Acetylieren oder Diazotieren nachzuweisen, verliefen resultatlos, was mit der Empfindlichkeit der Substanz gegen Säure in Zusammenhang steht.

Durch Oxydation wurde aus dem *p*-Aminophenyl-imesatin eine Substanz erhalten, deren Zusammensetzung einem



entspricht, ohne daß wir diese Konstitutionsformel anders als analytisch stützen könnten.

Experimentelles.

1. *p*-Aminophenyl-imesatin.

Löst man in einem heißen Gemisch von 80 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser 7.5 g Isatin mit 5 g *p*-Phenylendiamin, so tritt nach kurzem Kochen Krystallbildung ein, die nach 24-stündigem Stehen mit quantitativer Ausbeute beendet ist. Aus Alkohol rubinrote Nadeln. Schmp. 239—241° unter Zersetzung. Die Substanz verbrennt schwer und wurde darum mehrfach analysiert¹⁾.

0.1685 g Sbst.: 0.4351 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1970 g Sbst.: 0.5093 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1838 g Sbst.: 0.4731 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.1315 g Sbst.: 0.3427 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1446 g Sbst.: 0.3767 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 0.3767 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 747 mm). — 0.1439 g Sbst.: 22.3 ccm N (18°, 741 mm).

C₁₄H₁₁N₃O. Ber. C 70.89,

Gef. » 70.42, 70.51, 70.20, 71.07, 71.05,

Ber. H 4.67, N 17.71.

Gef. » 4.67, 4.49, 4.41, 4.29, 4.91, » 17.52, 17.72.

Durch kurzes Erwärmen mit Eisessig, ebenso durch Erwärmen mit Isatin in Alkohol geht die Substanz in das bei 3 beschriebene

¹⁾ Einen Teil der Analysen sowie Vorversuche zu dieser Arbeit führten die HHrn. Dr. F. Klaus und Dr. K. Schlieder aus.

Produkt über. Offenbar spaltet Eisessig einen Teil des Isatins ab, das dann mit unzersetzter Substanz weiter reagiert. Mit Benzaldehyd erwärmt, gibt *p*-Aminophenyl-imesatin eine gelbe Benzylidenverbindung, die sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren ließ und darum nicht untersucht wurde.

p-Aminophenyl-imesatin in alkoholischer Lösung gibt mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat unter Zusatz von etwas Äther ein Natriumsalz, wobei aber nicht wie beim Behandeln des Isatins mit Natriumalkoholat ein Farbumschlag erfolgt.

0.1785 g Sbst.: 0.0475 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O Na}$. Ber. Na 8.88. Gef. Na 8.62.

Durch Zerreiben des Natriumsalzes mit der berechneten Menge fünfprozentiger Silbernitratlösung wird das dunkelfarbige Silbersalz erhalten.

0.3424 g Sbst.: 0.1049 g Ag.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O Ag}$. Ber. Ag 31.38. Gef. Ag 32.36.

Mit Natronlauge und Hydrosulfit verküpt, gibt *p*-Phenylimesatin auf Baumwolle nur eine schwache und unechte Färbung.

Übergießt man das *p*-Aminophenyl-imesatin mit der 10-fachen Menge technischen Wasserstoffsuperoxyds, so tritt in der Kälte langsam, rascher in der Wärme Schwarzfärbung ein. Das Wasserstoffsuperoxyd muß vorher, wenn nötig, mit Natronlauge neutralisiert werden. Das schwarze Reaktionsprodukt erschien unter dem Mikroskop in Form langer Krystallnadeln, die sich aber nicht weiter umkrystallisieren ließen und zur Reinigung mit heißem Alkohol ausgewaschen wurden. Schmelzpunkt unscharf bei 232°. Die Substanz hat Ähnlichkeit mit Bandrowskis durch Oxydation von *p*-Phenylendiamin erhaltenen Base¹⁾, indessen gibt letztere ein wasserlösliches Sulfurierungsprodukt, das Isatinderivat dagegen ein wasserunlösliches. Die Analyse läßt auf Aminophenyl-isatosäureanhydrid schließen:

0.1600 g Sbst.: 0.3843 g CO_2 , 0.0624 g H_2O . — 0.2255 g Sbst.: 32.6 ccm N (20°, 749 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 66.38, H 4.38, N 16.61.

Gef. » 65.51, » 4.36, » 16.60.

2. *p*-Aminophenyl-dibrom-isatin.

Durch Aufkochen äquimolekularer Mengen von Dibromisatin und *p*-Phenylendiamin in wäßrigem Alkohol wie bei 1 entstehen rotviolette Krystalle, die sich aus Alkohol oder Pyridin umlösen lassen. Schmelzpunkt oberhalb 300°.

¹⁾ B. 27, 480 [1894]; Erdmann, B. 37, 2906 [1904].

0.1566 g Sbst.: 0.2438 g CO₂, 0.0326 g H₂O. — 0.1858 g Sbst.: 17.6 ccm N (24°, 767 mm).

C₁₄H₉N₃Br₂O. Ber. C 42.52, H 2.30, N 10.64.
Gef. » 42.46, » 2.33, » 10.99.

3. Di-(*p*-aminophenyl-isematyl)-imesatin.

Aus einer siedenden Lösung von 16 g Isatin und 5 g *p*-Phenylen-diamin in 120 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser scheiden sich nach kurzem Aufkochen gelbliche Krystalle aus. Durch Umlösen aus Pyridin entstehen gelbrote Schuppen, die unter dem Mikroskop sehr charakteristisch und vollkommen anders aussehen wie die bei 1 beschriebene Substanz. Schmp. 310° unter Zersetzung. Die nach Möhlau und Litter (s. o.) ausgeführte Kondensation liefert das gleiche Produkt.

0.1447 g Sbst.: 0.3810 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.2298 g Sbst.: 0.6037 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.2829 g Sbst.: 0.7442 g CO₂, 0.1035 g H₂O. — 0.1625 g Sbst.: 22.4 ccm N (21°, 755 mm). — 0.1384 g Sbst.: 19.0 ccm N (21°, 757 mm). — 0.0930 g Sbst.: 13.2 ccm N (19°, 744 mm).

C₃₆H₂₅N₇O₃. Ber. C 71.61, H 4.18, N 16.25.
Gef. » 71.81, 71.65, 71.74, » 4.20, 3.92, 4.09, » 15.71, 15.88, 16.18.

Durch Erwärmen mit *p*-Phenyldiamin geht die Substanz in *p*-Aminophenyl-imesatin über.

127. P. Pfeiffer und Fr. Wittka¹⁾: Über das Aussalzen der Aminosäuren und die Trennung von Aminosäuren mit Hilfe von Neutralsalzen.

(Eingegangen am 26. Mai 1915.)

In zwei vor kurzem erschienenen Arbeiten²⁾ wurde mitgeteilt, daß einfache Aminosäuren und auch Polypeptide die Eigenschaft haben, Alkali- und Erdalkalisalze zu gut charakterisierten Verbindungen zu addieren, eine Tatsache, die von Wichtigkeit für das Verständnis des Verhaltens der Eiweißkörper gegen Neutralsalze ist. Auf

¹⁾ Vorversuche zu dieser Arbeit sind von Hrn. J. v. Modelski durchgeführt worden.

²⁾ P. Pfeiffer und J. v. Modelski, H. 81, 329 [1912]; 85, 1 [1913].

die Frage nach der Konstitution dieser Additionsprodukte werden wir auf Grund von neuem, experimentellem Material demnächst zurückkommen. An dieser Stelle soll an Hand eines bestimmten Beispiels gezeigt werden, daß man mit Hilfe der Neutralsalzverbindungen Aminosäuren weitgehend von einander trennen kann.

In der ersten Mitteilung wurde schon erwähnt, daß Neutralsalze die Löslichkeit von Aminosäuren ganz erheblich beeinflussen. Es kommen sowohl Löslichkeitserhöhungen vor, die im wesentlichen auf die Bildung von in Lösung befindlichen Neutralsalzverbindungen zurückzuführen sind, wie auch Löslichkeitserniedrigungen. Neuere Versuche haben nun ergeben, daß diese Löslichkeitserniedrigungen in bestimmten Fällen unerwartet groß sind, so daß sich gewisse Aminosäuren ähnlich den Eiweißkörpern weitgehend aussalzen lassen. Einige Daten hierüber haben wir im Folgenden zusammengestellt. Indem sich nun die einzelnen Aminosäuren in Bezug auf ihre Aussalzbarkeit stark von einander unterscheiden, bietet sich die Möglichkeit, ein weiteres Trennungsverfahren für diese Verbindungen auszuarbeiten. In dieser Richtung angestellte Versuche hatten guten Erfolg.

I. Über das Aussalzen der Aminosäuren.

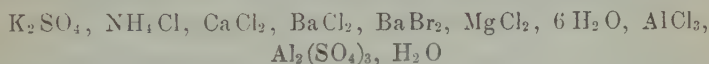
Die Fällungsversuche wurden mit gesättigten Lösungen von Glykokoll, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Tyrosin und Asparaginsäure angestellt. Als fällende Salze, die in einer solchen Menge angewandt wurden, daß auch an ihnen Sättigung herrschte, dienten Chloride, Bromide, Sulfate der Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumreihe, außerdem Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Kalium- und Natriumacetat und Kaliumoxalat. Die ausgefällten Aminosäuren wurden jedesmal abgesaugt, auf Ton getrocknet und gewogen; dann wurde das mitgerissene Salz analytisch bestimmt und in Abzug gebracht.

Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Glykokoll, Tyrosin und Asparaginsäure werden durch Salze nicht gefällt; Alanin wird aus seiner gesättigten, wäßrigen Lösung nur durch Ammoniumsulfat ausgesalzen und zwar zu etwa 19 %. Gegen die übrigen angewandten Salze verhält sich die Alaninlösung indifferent.

Weitgehend ausgesalzen werden aber *d,l*-Leucin und *d,l*-Phenylalanin. Wir haben die erhaltenen Resultate in einer kleinen Tabelle zusammengestellt; die angegebenen Prozentzahlen an ausgefällter Aminosäure beziehen sich auf Zimmertemperatur; sie haben nur orientierenden Charakter, machen also auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch.

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NaCl	KCl	Na_2SO_4	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{COONa}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOK}$	$\text{C}_3\text{O}_4\text{K}_3$
Leucin	78.2	60.8	48.9	34.3	31.9	31.4	13.6	39.2
Phenylalanin . .	80.8	57.4	38.4	31.4	66.4	36.9	25.8	67.0

Wir sehen, daß vor allem Ammoniumsulfat, bekanntlich eins der besten Fällungsmittel der Eiweißkörper, unsere Aminosäuren Leucin und Phenylalanin weitgehend, zu rund 80 %, aussalzt; aber auch Kochsalz, Chlorkalium, Kaliumoxalat, Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Natriumacetat und Kaliumacetat üben eine stark ausfällende Wirkung aus, wobei noch besonders betont sei, daß sich die Aminosäuren nicht etwa verbunden mit dem betreffenden Salz, sondern in freiem Zustand in kristallisierter Form abscheiden. Mit den Salzen:



gibt Phenylalanin keine Niederschläge.

Durch den hiermit erbrachten Nachweis der weitgehenden Fällbarkeit einfacher Aminosäuren durch Neutralsalze wird der Aminosäurecharakter der Eiweißsubstanzen von neuem bestätigt. Auch zeigen unsere Versuche, daß man die Eigenschaft der Proteine und Albumosen, ausgesalzen zu werden, nun nicht mehr herbeiziehen darf, um die hochmolekulare Natur dieser Verbindungen zu beweisen.

Die Aussalzbarekeit der Eiweißkörper kann auch nicht mehr als ein besonderes Kriterium der kolloidalen Natur der Eiweißlösungen betrachtet werden. Prinzipiell sind Lösungen von Aminosäuren ganz allgemein ausfällbar, seien sie nun »echte« oder »kolloidale«. Die nahe Verwandtschaft von echten Lösungen und Emulsoiden, zu welchen letzteren ja die Eiweißlösungen gehören, erfährt so eine neue Beleuchtung.

II. Trennung von Aminosäuren nach der Aussalz-Methode.

Es seien hier zunächst einige Versuche mitgeteilt, die sich auf die Trennung von Glykokoll und Phenylalanin beziehen. Nach den obigen Angaben wird Glykokoll durch Ammoniumsulfat nicht ausgesalzen, während Phenylalanin aus seiner konzentrierten, wäßrigen Lösung durch dieses Reagens zu etwa 81 % ausgefällt wird. Versuche mit einer Lösung, die sowohl Glykokoll wie Phenylalanin enthielt, gaben nachstehendes Resultat:

Zu 70 ccm einer an Phenylalanin gesättigten Lösung, die etwa 0.976 g Phenylalanin enthielt, wurden 2 g Glykokoll, dann 49 g Ammoniumsulfat gegeben. Das Ganze wurde über Nacht stehen gelassen; der krystallinische Niederschlag wurde scharf abgesaugt, auf Ton, dann bei 90° getrocknet und gewogen. Er enthielt außer etwas beigemengtem Ammoniumsulfat 0.8161 g Aminosäuren; das würde, falls nur Phenylalanin ausgefallen wäre, einer Ausbeute an dieser Säure von 83.6 % entsprechen. Der Niederschlag wurde nun, um zu beweisen, daß in der Tat nur geringe Mengen Glykokoll beigemischt waren, mit Kupfersulfat und einer Barythydratlösung gekocht; dann wurde die entstandene blaue Lösung der freiwilligen Krystallisation überlassen. Angewandt wurde eine Fällung mit 0.7518 g Aminosäuregehalt.

Die erste Fraktion bestand (nach dem Trocknen bei 100°) aus 0.5877 g reinem, krystallisiertem Phenylalanin-kupfer; sie wurde zur Analyse mit wenig Wasser gewaschen und dann bei 100° getrocknet.

0.1279 g der getrockneten Subst.: 0.0206 g Cu.

Ber. Cu 16.25. Gef. Cu 16.10.

Die zweite Fraktion bildete ein blaues Krystallmehl (0.1409 g lufttrocknes Produkt), zu dem bei weiterer Krystallisation noch 0.0228 g einer letzten Fraktion kamen. Ein Teil der zweiten Fraktion, welche etwas Ammoniumsalz enthielt, wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die abgeschiedenen Krystalle hatten für Phenylalanin-kupfer einen etwas zu hohen Kupfergehalt.

0.0305 g wasserfreie Subst.: 0.0055 g = 18.03 % Cu.

Da aber Glykokollkupfer 30.06 % Cu enthält, so bestanden auch diese Krystalle im wesentlichen aus Phenylalaninkupfer.

Zusammenfassend sieht man also, daß beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Phenylalanin und Glykokoll mit Ammoniumsulfat in der Hauptsache Phenylalanin ausfällt, dem nur wenig Glykokoll beigemischt ist. Durch Behandeln der Fällung mit Kupferhydroxyd gewinnt man sofort reines Phenylalanin-kupfer.

Ebenso günstig verliefen die Versuche zur Trennung von *l*-Leucin und Glykokoll. Das angewandte *l*-Leucin zeigte eine spezifische Drehung von -4.0° ; in stark salzsäurehaltiger Lösung (in 10 ccm derselben befanden sich 0.1020 g Subst. und 1 ccm konzentrierter, wäßriger Salzsäure) betrug die spezifische Drehung $+8.2^\circ$.

10 ccm einer Lösung von 0.097 g *l*-Leucin und 0.1 g Glykokoll wurden mit 7 g Ammoniumsulfat gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Fällung enthielt neben Ammoniumsulfat 0.0588 g Aminosäure; sie gab in stark salzsäurehaltiger, wäßriger Lösung (siehe oben) einen Drehungswert von $+0.050^\circ$, so daß die spezifische Drehung $+8.5^\circ$ betrug.

Die ausgefällte Aminosäure bestand also aus fast reinem Leucin; die Ausbeute betrug 60.5 %.

Der Versuch wurde mit 0.097 g *l*-Leucin, 0.2 g Glykokoll, 7 g Ammoniumsulfat und obiger Wassermenge wiederholt. Das Gewicht des Niederschlages betrug nach Abzug des beigemengten Ammoniumsulfats 0.0575 g; er gab in stark salzsaurer Lösung eine spezifische Drehung von $+7.8^\circ$.

Auch in diesem Fall war fast reines Leucin ausgefällt worden; die Ausbeute war 59.2 %.

Durch besondere Versuche wurde noch festgestellt, daß aus einer Glykokoll-freien wäßrigen Lösung von 0.097 g *l*-Leucin durch Ammoniumsulfat rund 61 % der Aminosäure ausgefällt werden, in guter Übereinstimmung mit den bei den obigen Trennungsversuchen erhaltenen Ausbeutezahlen.

III. Trennung von Aminosäuren mit Hilfe der Neutralsalz-Verbindungen.

Als spezielles Beispiel wurde die Trennung von Glykokoll und *d*-Alanin ausgearbeitet.

Von der Tatsache ausgehend, daß die Aminosäuren speziell mit Chlorcalcium gut charakterisierte Verbindungen geben — Verbindungen des Glykokolls und *d, l*-Alanins mit Chlorcalcium sind schon in reinem Zustand isoliert worden — wurde versucht, eine Trennung von Glykokoll und *d*-Alanin bei Gegenwart von Chlorcalcium durchzuführen. Während nun die CaCl_2 -Verbindungen der beiden Aminosäuren ebenso wie die freien Säuren selbst leicht löslich in Wasser sind, zeigen sie große Löslichkeitsunterschiede gegen wäßrigen Alkohol. Hierüber zunächst einige Daten:

1. 0.5 g Glykokoll und 10 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 8 ccm Wasser gelöst; dann wurden 120 ccm absoluten Alkohols hinzugegeben. Im Eisschrank im verschlossenen Gefäß schieden sich in Form farbloser Nadeln 0.87 g einer Glykokoll-Chlorcalciumverbindung ab. Da sich unter diesen Bedingungen, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, ein Hydrat des Diglykokoll-Chlorcalciums bildet, da ferner der lufttrockne Niederschlag 23.18 % Wasser enthielt, so sind 76.9 % des aufgelösten Glykokolls zur Abscheidung gelangt.

2. 0.5 g *d*-Alanin und 10 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 8 ccm Wasser gelöst und wiederum 120 ccm absoluten Alkohols hinzugegeben. Auch nach tagelangem Stehen im Eisschrank fand keine Abscheidung von Krystallen statt.

Daß dieser Unterschied im Verhalten von Glykokoll und *d*-Alanin mit der Existenz verschieden löslicher Calciumchlorid-Verbindungen zusammenhängt, beweisen sehr schön die folgenden beiden Versuche, nach denen ohne Zusatz von Calciumchlorid sowohl Glykokoll wie *d*-Alanin aus ihren wäßrigen Lösungen durch Alkohol weitgehend ausgefällt werden.

3. 0.5 g Glykokoll wurden in 8 ccm Wasser gelöst; dann wurden 120 ccm absoluten Alkohols hinzugegeben. Im Eisschrank schieden sich 0.46 g Glykokoll, also 92 %, in körnigen Krystallen aus.

4. 0.5 g *d*-Alanin wurden in 8 ccm Wasser gelöst; dann wurden 120 ccm absoluten Alkohols hinzugefügt. In Eisschrank Abscheidung von 0.41 g = 82 % krystallisiertem *d*-Alanin.

Nach diesen Vorversuchen schien eine Trennung von Glykokoll und *d*-Alanin mit Chlorcalcium bei Gegenwart von Alkohol möglich zu sein.

a) Trennung von Glykokoll und *d*-Alanin.

Von den zahlreichen Trennungsversuchen seien hier nur einige wenige besonders charakteristische angeführt.

1. 0.5 g Glykokoll, 0.5 g *d*-Alanin und 10 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 8 ccm Wasser gelöst; dann wurden 120 ccm absoluten Alkohols hinzugegeben. Die im Eisschrank im verschlossenen Gefäß abgeschiedenen Krystalle wurden scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Die Ausbeute an Krystallen betrug 0.9700 g; sie besaßen (Trocknen bei 130°) 25.08 % Wasser. 0.1882 g der wasserfreien Substanz gaben 0.2055 g Silberchlorid; die wasserfreien Krystalle enthielten also 27.01 % Chlor.

Da nun $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ einen Chlor-Gehalt von 27.17 % besitzt, so bestanden die mit Alkohol gefällten Krystalle aus fast reinem Di-glykokoll-Chlorcalcium; die Ausbeute an Glykokoll berechnet sich zu 84.2 %.

Ein Kontrollversuch gab eine Ausbeute an Krystallen von 0.8891 g; sie besaßen einen Wassergehalt von 23.40 %. 0.2156 g der wasserfreien Substanz gaben 0.2363 g Silberchlorid. Der Chlor-Gehalt der wasserfreien Substanz betrug also diesmal 27.12 %; die Ausbeute an Glykokoll war 78.3 %.

Daß bei der gewählten Versuchsanordnung in der Tat fast das gesamte *d*-Alanin in Lösung bleibt, zeigt der nächste Versuch.

2. Der neue Versuch wurde wie die vorhergehenden durchgeführt. Die Ausbeute an Krystallen war 0.9408 g; ihr Wassergehalt betrug 24.43 %. Die Mutterlauge wurde diesmal polarisiert; sie wurde zunächst weitgehend eingedampft, dann wurden 5 ccm konzentrierter Salzsäure zugegeben, das Ganze mit Wasser auf 25 ccm aufgefüllt und der Drehungswert bestimmt. Aus dem gefundenen Drehungswinkel berechnet sich, unter der Annahme, daß alles *d*-Alanin in der Lösung geblieben ist, ein spezifischer Drehungswert von $[\alpha]_D = +13.5^\circ$. Da die spezifische Drehung unseres *d*-Alanins unter den angewandten Bedingungen $+14.0^\circ$ betrug, so zeigt uns auch dieses Versuchsergebnis, daß *d*-Alanin und Glykokoll mit Hilfe von Chlorcalcium in einer einzigen Operation weitgehend von einander getrennt werden können.

Die Ausbeute an Glykokoll (in Form der Calciumchlorid-Verbindung) betrug 81.7 %.

Ein Kontrollversuch gab eine Ausbeute an Glykokoll von 77.2 % (0.7988 g Niederschlag mit einem Wasser-Gehalt von 15.97 %), die Mutterlauge zeigte diesmal $[\alpha]_D = +14.0^\circ$; *d*-Alanin war also geradezu quantitativ in Lösung geblieben.

Auf analoge Weise lassen sich auch Glykokoll und inaktives Alanin leicht von einander trennen; die Beleganalysen sollen hier nicht mitgeteilt werden.

b) Isolierung der Aminosäuren.

Zur Isolierung des Glykokolls wurde 1 g der aus der Calciumchlorid-haltigen wäßrigen Lösung von Glykokoll und Alanin mit Alkohol abgeschiedenen Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ in wenig Wasser gelöst; dann wurde die Lösung mit 1.5 g Silberoxyd¹⁾ kräftig durchgeschüttelt. Der Niederschlag von Silberchlorid wurde abfiltriert und das chlorfreie Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Dann wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen der Lösung vertrieben und letztere mit einem Überschuß von Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es bildete sich ein Niederschlag von Calciumcarbonat, dessen Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft wurde; der Rückstand war fast aschefrei. Die wäßrige Lösung des Rückstandes wurde mit überschüssigem Kupferhydroxyd gekocht und filtriert. Das Filtrat gab beim Eindampfen schöne blaue Nadeln. Die erste, zweite und dritte Krystallfraktion besaßen Kupferwerte, die gut auf die Formel $\text{Cu}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stimmten; die letzte Fraktion hatte einen etwas zu hohen Kupfergehalt. Die Gesamtausbeute an Kupferglykokoll betrug 0.659 g statt der berechneten Menge 0.691 g.

1. Krystallisation 0.265 g. 0.1321 g Sbst. gaben bei 100° 0.0101 g H_2O . — 0.1319 g Sbst.: 0.0459 g CuO .

2. Krystallisation 0.212 g. 0.1169 g Sbst.: 0.0408 g CuO .

3. Krystallisation 0.091 g. 0.0907 g Sbst.: 0.0314 g CuO .

4. Krystallisation 0.091 g. 0.0911 g Sbst.: 0.0326 g CuO .

Ber. Cu 27.70,

H_2O 7.84.

Gef. » 1. 27.81; 2. 27.88, 3. 27.66, 4. 28.59, » 7.65.

Die Mutterlauge der $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ -Krystalle mußte nach obigem alles *d*-Alanin und etwa 20 % des Glykokolls enthalten. Zur Isolierung des Gemisches der beiden Aminosäuren in Form ihrer Kupferverbindungen wurde die Flüssigkeit weitgehend eingedampft (zur Verjagung des Alkohols) und dann so aufgearbeitet wie oben für

¹⁾ Man kann auch Bleioxyd anwenden.

die Isolierung des Glykokolls aus der Calciumchlorid-Verbindung angegeben worden ist.

Die erhaltenen blauen blättrigen Krystalle erwiesen sich bei der Analyse in der Tat als ein Gemisch von Glykokollkupfer und Alaninkupfer mit weit überwiegendem Alaningehalt; Verhältnis der Komponenten etwa 1:4 bis 1:5.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß Kupferglykokoll mit Chlorcalcium eine schön krystallisierte tiefblaue Molekülverbindung der Formel $\text{CaCl}_2, (\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2 \text{Cu}, 3 \text{H}_2\text{O}$ gibt, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Existenz dieser Verbindung macht es unmöglich, aus einer Calciumchlorid-haltigen Lösung von Glykokoll direkt durch Kochen mit Kupferhydroxyd Glykokollkupfer zur Abscheidung zu bringen; man muß zunächst — wie es oben geschehen ist — das Chlorcalcium aus der Lösung entfernen.

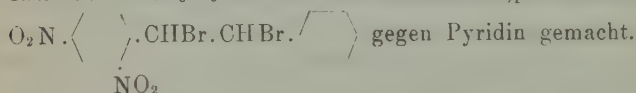
Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Mai 1915.

128. P. Pfeiffer: Reaktionsunterschiede stereoisomerer Äthylenhalogenide II.

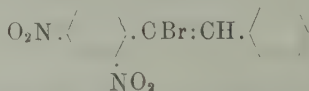
[Nach Versuchen von K. v. Swidzinski.]

(Eingegangen am 26. Mai 1915.)

In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ habe ich nähere Angaben über das Verhalten der stereoisomeren Stilbenbromide, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und der stereoisomeren *o,p*-Dinitro-stilbenbromide,



Ich konnte zeigen, daß bei diesen beiden Verbindungspaairen die höher schmelzenden (α -)Bromide beim Erwärmen mit Pyridin in der Hauptsache Brom abgeben, indem so Stilben resp. Dinitrostilben zurückgebildet wird, während die niedriger schmelzenden Formen, die β -Bromide, mit Pyridin normalerweise Bromwasserstoff verlieren, so daß die Monobromkörper $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und



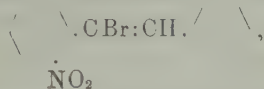
entstehen. Solch starke Reaktionsunterschiede asymmetrieisomerer Verbindungen waren bisher kaum beobachtet worden.

¹⁾ B. 45, 1810 [1912].

In Fortsetzung dieser Versuche haben wir zunächst das Verhalten der isomeren *o*-Nitro-stilbenbromide, $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \langle \text{---} \rangle$, gegen



Pyridin studiert. Die beiden *o*-Nitro-stilbenbromide entstehen neben einander beim Bromieren von *o*-Nitro-stilben; durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol lassen sie sich leicht voneinander trennen. Erwärmt man nun das α -Bromid, Schmp. 156°, mit Pyridin, so wird Brom abgespalten, es bildet sich also *o*-Nitro-stilben zurück; das β -Bromid (Schmp. 89°) aber verliert mit Pyridin in der Hauptsache Bromwasserstoff, so daß das Nitro-brom-stilben,



entsteht, ein Oel, welches bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Hiernach schließen sich also, wie zu erwarten, die Bromide des *o*-Nitro-stilbens ganz denen des *o,p*-Dinitro-stilbens und des Stilbens selbst an.

Interessanter war nun die Beantwortung der Frage, wie sich die isomeren Zimtsäuredibromide, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, gegen Pyridin verhalten würden.

Von den beiden Zimtsäuredibromiden, die nach Michael¹⁾ neben einander bei der Einwirkung von Brom auf Zimtsäure entstehen, zeigte die α -Form, das Hauptprodukt der Reaktion, den Schmp. 195°, während die β -Form bei 83—91° schmolz.

Als nun die α -Form mit Pyridin erwärmt wurde, bildete sich ein Säuregemisch, welches zu rd. 62% aus Zimtsäure und 38% aus α -Bromzimtsäure bestand; die β -Form hingegen ging unter den gleichen Bedingungen fast quantitativ in α -Bromzimtsäure über.

Wir sehen also, daß auch bei den stereoisomeren Zimtsäuredibromiden charakteristische Reaktionsunterschiede auftreten, nur sind sie nicht mehr so scharf, wie bei den isomeren Stilbenbromiden, indem das höher schmelzende Zimtsäuredibromid beim Erwärmen mit Pyridin neben Brom auch erhebliche Mengen Bromwasserstoff abgibt.

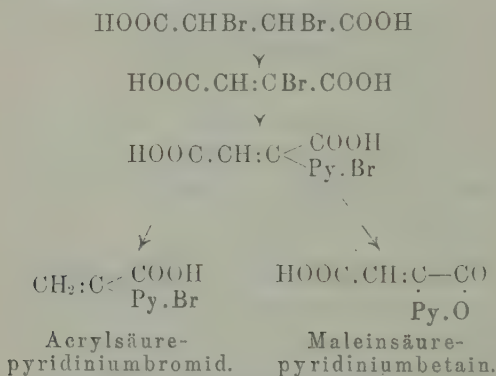
Den isomeren Zimtsäuredibromiden schließen sich vollständig die Bromide des Zimtsäuremethylesters, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOCH}_3$, an. Auch hier wird durch Pyridin aus der hoch schmelzenden Form (Schmp. 117°) sowohl Bromwasserstoff wie Brom herausgenommen, während das niedrig schmelzende Isomere (Schmp. 50—52°) in der Hauptsache Bromwasserstoff-Abspaltung zeigt.

¹⁾ B. 34, 3664 [1901].

Denken wir uns nun in den Dibromiden der Zimtsäure den Phenylrest durch den Methylrest ersetzt, so gelangen wir zu den Crotonsäuredibromiden, $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$.

Schon Pfeiffer und Langenberg¹⁾ haben festgestellt, daß das hoch schmelzende (α -)Crotonsäuredibromid (Schmp. 87°) beim Behandeln mit Pyridin Bromwasserstoff abgibt, unter Übergang in α -Bromcrotonsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{COOH}$ (Schmp. 107°). Da nun nach dem jetzigen Befund das isomere Dibromid vom Schmp. $56-60^\circ$ mit Pyridin ebenfalls α -Bromcrotonsäure liefert, so folgt, daß die isomeren Crotonsäuredibromide, im Gegensatz zu den Dibromiden der Zimtsäure, des Stilbens und der Nitrostilbene keinen charakteristischen Reaktionsunterschied gegen Pyridin zeigen.

Ebensowenig läßt sich ein typischer Reaktionsunterschied bei den isomeren Dibrom-bernsteinsäuren auffinden. Erwärmt man die hoch schmelzende Dibrom-bernsteinsäure (Schmp. 250°) vorsichtig mit Pyridin, so entsteht nach Pfeiffer und Langenberg²⁾ ein Gemenge von Maleinsäure-pyridiniumbetain und Acrylsäure-pyridiniumbromid, entsprechend folgendem Reaktionsschema:



Da nun auch die niedrig schmelzende Dibrom-bernsteinsäure (Schmp. $160-164^\circ$) mit Pyridin in Acrylsäure-pyridiniumbromid übergeht — Maleinsäure-pyridiniumbetain ließ sich hier nicht auffinden —, so nimmt Pyridin aus beiden Dibrom-bernsteinsäuren primär Bromwasserstoff heraus.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß scharfe Reaktionsunterschiede zwischen stereoisomeren Äthylenbromiden nur in der Stilbenreihe auftreten; hier geben die hoch schmelzenden Formen mit Pyridin Brom, die niedrig schmelzenden aber mit demselben Reagens

¹⁾ B. 43, 3041 [1910]. ²⁾ B. 43, 2921 [1910].

Bromwasserstoff ab. Die Crotonsäuredibromide und die Dibrombernsteinsäuren zeigen mit Pyridin in beiden Formen normale Bromwasserstoffabspaltung.

Den Übergang zwischen diesen Verbindungsreihen vermitteln der Konstitution wie den Reaktionen nach die Zimtsäuredibromide und die Zimtsäureesterdibromide, bei ihnen verlieren die hoch schmelzenden Formen bei der Einwirkung von Pyridin außer Brom auch in erheblichem Betrage Bromwasserstoff, während die niedrig schmelzenden Formen mit Pyridin im wesentlichen nur Bromwasserstoff abgeben.

Über die Ursache der beobachteten Erscheinungen kann nichts mit Bestimmtheit ausgesagt werden.

Experimentelles.

1. Verhalten der isomeren *o*-Nitro-stilbenbromide gegen Pyridin.

a) Darstellung der isomeren Bromide.

Das Ausgangsprodukt zur Darstellung der isomeren *o*-Nitro-stilbenbromide, $\left\langle \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\rangle \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH Br} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right\rangle$, bildete *o,p*-Dinitrostilben.



$\text{O}_2\text{N} \left\langle \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\rangle \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right\rangle$. Es wurde zum *p*-Amino-*o*-nitrostilben redu-



ziert; dann wurde in diesem Amin nach Sachs und Hilpert¹⁾ die Aminogruppe über das entsprechende Diazoniumsalz durch Wasserstoff ersetzt. An reinem *o*-Nitrostilben vom Schmp. 76° wurden aus 12 g Dinitrostilben 1.5 g erhalten.

Zur Bromierung des *o*-Nitrostilbens gibt man zu einer Schwefelkohlenstofflösung von 2 g *o*-Nitrostilben 1.5 g Brom und läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelbliche, krystallinische Masse von unscharfem Schmelzpunkt. Ausbeute 2.9 g. Durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol lassen sich aus dem Rohprodukt zwei isomere Bromide isolieren, ein hoch schmelzendes (α -)Bromid vom Schmp. 156° und ein niedriger schmelzendes (β -)Bromid vom Schmp. 89°. Das erstere, welches in relativ geringer Menge in dem Bromierungsgemisch enthalten ist, bildet gelbstichige, durchsichtige Tafeln, das letztere mehr kompakte bis prismatische Krystalle. Beide Bromide

¹⁾ B. 39, 899 [1906].

sind leicht löslich in Pyridin und Schwefelkohlenstoff, gut löslich in Methylalkohol.

1. α -Bromid. 0.0499 g Sbst: 0.0481 g AgBr.

2. β -Bromid. 0.1028 g Sbst.: 0.0992 g AgBr.

Ber. Br 41.56. Gef. Br 1. 41.02, 2. 41.07.

b) Einwirkung von Pyridin auf das α -Bromid (Schmp. 156°).

0.5 g Bromid wurden 6 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 6 g reinem Pyridin erwärmt. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten in 150 ccm Eiswasser gegossen. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten (nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat) 0.2 g eines dunkelgelben krystallinischen Rückstandes vom Schmp. 69—71°. Die Brombestimmung gab folgendes Resultat:

0.1009 g Sbst.: 0.0042 g AgBr. Gef. Br 1.77.

Nach einmaliger Krystallisation aus Methylalkohol bildete das Reaktionsprodukt schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 73—74°; eine Mischprobe mit *o*-Nitrostilben vom Schmp. 76° zeigte keine Depression.

Nach diesen Resultaten liegt in dem Einwirkungsprodukt von Pyridin auf α -Nitrostilbenbromid im wesentlichen *o*-Nitrostilben vor.

c) Einwirkung von Pyridin auf das β -Bromid (Schmp. 89°).

Eine Lösung von 3.2 g Bromid in 20 ccm Pyridin wurde 6 Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr erwärmt; die dunkelbraune Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten in 200 ccm Eiswasser gegossen. Es schied sich kein festes Produkt aus. Daher wurde das Ganze mit 500 ccm Äther ausgezogen. Beim Verdunsten der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Schicht hinterblieb ein öliges Rückstand, der zur Entfernung des beigemengten Pyridins mehrere Tage lang ins Vakuum neben P_2O_5 gestellt wurde.

Das pyridinfreie Reaktionsprodukt war eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die nicht krystallisierte; die Ausbeute betrug 1.9 g.

0.1617 g Sbst.: 0.0962 g AgBr. Gef. Br 25.32.

Da sich für *o*-Nitro- μ -bromstilben, $\left\langle \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\rangle \text{CBr:CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\rangle$, ein Brom-

gehalt von 26.31 % berechnet, so ist aus dem *o*-Nitrostilbenbromid durch Pyridin in der Hauptsache Bromwasserstoff abgespalten worden.

2. Verhalten der isomeren Zimtsäure-dibromide gegen Pyridin.

Die Darstellung der beiden isomeren Bromide geschah nach der Vorschrift von Michael¹⁾ durch Bromieren von Zimtsäure in Schwefel-

¹⁾ B. 34, 3664 [1901].

kohlenstofflösung. Das Hauptprodukt der Reaktion ist das höher schmelzende Zimtsäuredibromid (Schmp. 195°), während das niedriger schmelzende Bromid (Schmp. 83—91°) nur in untergeordneter Menge entsteht.

Bromid Schmp. 195°. 0.1214 g Sbst.: 0.1464 g AgBr.

Gef. Br 51.32.

Bromid Schmp. 83—91°. 0.1368 g Sbst.: 0.1525 g AgBr.

Ber. Br 51.95. Gef. Br 47.44.

Nach diesem Ausfall der Analysen wurde das niedriger schmelzende Bromid noch einmal in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom behandelt. Das wieder isolierte Produkt zeigte folgenden Bromgehalt:

0.1059 g Sbst.: 0.1208 g AgBr.

Gef. Br 48.54.

Obgleich der Bromgehalt immer noch etwas zu tief war, so ließ sich das Bromid doch für die Reaktion mit Pyridin verwenden.

a) Einwirkung von Pyridin auf Zimtsäure-dibromid,
Schmp. 195°¹⁾.

Eine Lösung von 1 g Dibromid in 5 ccm Pyridin wurde zehn Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wurde in 300 ccm Eiswasser gegossen und mit verdünnter wäßriger Sodalösung alkalisch gemacht. Nun wurde die Lösung zur Entfernung des Pyridins ausgeäthert, mit Salzsäure angesäuert und wiederum ausgeäthert. Beim Verdunsten der mit Na₂SO₄ getrockneten ätherischen Schicht hinterblieb ca. 1/2 g einer bräunlich gefärbten krystallinischen Masse vom Schmp. 90°. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.0865 g Sbst.: 0.0277 g AgBr.

Gef. Br 13.63.

Da hiernach ein Gemisch von Zimtsäure und Bromzimtsäure vorliegen mußte, wurde folgender Versuch durchgeführt.

Das Gemisch der beiden Säuren wurde in wäßrigem Ammoniak gelöst und die Lösung mit einem Überschuß von Bariumchlorid versetzt. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der durch Behandeln mit Salzsäure α -Bromzimtsäure vom Schmp. 130° gab (lange, farblose Nadeln, aus heißem Wasser). Eine Mischprobe dieser Säure mit reiner α -Bromzimtsäure zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Das Filtrat der Bariumchlorid-Fällung wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt; es entstand ein reichlicher Niederschlag einer bei 132° schmelzenden Säure, die sich als bromfreie Zimtsäure erwies.

¹⁾ Siehe auch Pfeiffer und Langenberg, B. 43, 3039 [1910].

Das Einwirkungsprodukt von Pyridin auf das hoch schmelzende Zimtsäuredibromid besteht also in der Tat aus einem Gemisch von Zimtsäure und α -Bromzimtsäure, und zwar kommen nach dem Resultat der Brombestimmung auf rund 62% Zimtsäure 38% der α -Bromsäure. Zwei Kontrollversuche bestätigten das gewonnene Resultat; für die quantitative Zusammensetzung der Reaktionsgemische wurden ähnliche Zahlen wie beim ersten Versuch erhalten.

b) Einwirkung von Pyridin auf Zimtsäure-dibromid,
Schmp. 83–91°.

Die Lösung von 1 g des Bromids in 5 ccm Pyridin wurde zehn Stunden lang am Steigrohr auf dem Wasserbad erwärmt; die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und mit Soda neutralisiert. Dann wurde die Flüssigkeit zur Entfernung des Pyridins ausgeäthert, angesäuert und wiederum mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten der getrockneten Ätherschicht hinterblieb eine fast weiße, krystallinische Masse vom Schmp. 118–119°; Ausbeute ca. 0.6 g. Beim Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus heißem Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 130°. Es lag fast reine α -Bromzimtsäure vor, deren Mischprobe mit auf üblichem Wege gewonnener α -Bromsäure (Schmp. 130–131°) keine Schmelzpunktsdepression gab. Eine Br-Bestimmung der rohen Säure (Schmp. 118–119°) bestätigte diese Ansicht.

0.1032 g Sbst.: 0.0790 g AgBr.

Ber. Br 35.24. Gef. Br 32.58.

Der etwas zu niedrige Bromgehalt ist leicht verständlich, da ja schon das Ausgangsmaterial einen etwas zu kleinen Bromgehalt aufwies.

3. Verhalten der isomeren Zimtsäuremethylester-dibromide
gegen Pyridin.

Die isomeren Zimtsäuremethylester-dibromide, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOCH_3$, wurden nach Michael¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf eine Tetrachlorkohlenstoff-Lösung von Zimtsäuremethylester erhalten.

Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist das hoch schmelzende Bromid vom Schmp. 117°; das niedriger schmelzende Isomere (Schmp. 50–52°) entsteht nur in sehr geringem Betrage.

1. Bromid Schmp. 117°. 0.1849 g Sbst.: 0.2140 g AgBr.

2. Bromid Schmp. 50–52°. 0.1024 g Sbst.: 0.1110 g AgBr.

Ber. Br 49.68. Gef. Br 1. 49.26, 2. 46.13.

¹⁾ B. 34, 3663 [1901].

Wie die Analysen der beiden Esterbromide zeigen, war die hoch schmelzende Form rein; der niedrigst schmelzenden Form war etwas unbromierter Ester beigemengt.

a) Einwirkung von Pyridin auf das Esterdibromid,
Schmp. 117°.

Eine Lösung von 3 g Bromid in 15 ccm Pyridin wurde zehn Stunden lang auf dem Wasserbade am Steigrohr erwärmt; die Flüssigkeit färbte sich dunkelbraun. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in 300 ccm Eiswasser gegossen; dann wurde das Ganze mit 300 ccm Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Schicht hinterblieb ein flüssiger Rückstand, der zur Befreiung von beigemengtem Pyridin mehrere Tage lang ins Vakuum neben P_2O_5 gestellt wurde. Das Reaktionsprodukt bildete dann eine ölige, dunkelgelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Ausbeute 1.7 g betrug.

0.1967 g Sbst.: 0.0919 g AgBr. }
0.1365 g Sbst.: 0.0650 g AgBr. } Proben verschiedener Darstellung.

Gef. Br 19.88, 20.20.

Auf Grund dieser Brombestimmungen wurde vermutet, daß in dem öligen Reaktionsprodukt ein Gemenge von etwa 40% Zimtsäuremethylester und etwa 60% α -Bromzimtsäure-methylester vorlag. In der Tat konnte durch saure Verseifung des Öls mit Schwefelsäure, Wasser und Eisessig ein Gemisch von Zimtsäure und α -Bromzimtsäure erhalten werden, dessen Aufarbeitung nach dem im Abschnitt 2 angegebenen Verfahren leicht gelang.

b) Einwirkung von Pyridin auf das Esterdibromid,
Schmp. 50—52°.

Eine Lösung von 1.5 g Bromid in 7 ccm Pyridin wurde zehn Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch wie bei a) aufgearbeitet. Ausbeute an öligem Reaktionsprodukt 0.75 g.

0.2215 g Sbst.: 0.1566 g AgBr.

Gef. Br 30.09.

Da sich für Monobromzimtsäure-methylester ein Bromgehalt von 33.19% berechnet, so liegt in der Hauptsache diese Verbindung vor. Der Unterschied zwischen theoretischem und experimentell gefundenem Wert wird im wesentlichen dadurch bedingt, daß das angewandte Esterdibromid einen etwas zu niedrigen Bromgehalt besaß (siehe oben).

Durch Verseifen des Pyridin-Einwirkungsprodukts mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Wasser und Eisessig wurde glatt α -Bromzimtsäure vom Schmp. 129° erhalten.

4. Verhalten von *allo*-Crotonsäure-dibromid gegen Pyridin.

Zur Darstellung des *allo*-Crotonsäuredibromids wurde käufliche Crotonsäure über Crotonsäuredibromid in α -Monobromcrotonsäure übergeführt und diese dann im Einschmelzrohr mit HBr in das gesuchte *allo*-Bromid verwandelt ¹⁾. Aus niedrig siedendem Ligroin krystallisiert bildet es kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 56—60°.

0.1298 g Sbst.: 0.1994 g AgBr. — 0.3268 g Sbst.: 0.5004 g AgBr.

Ber. Br 65.04. Gef. Br 65.38, 65.14.

Eine Lösung von 1.5 g Bromid in 10 ccm. Pyridin wurde vier Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Es entstand eine klare, gelbe Flüssigkeit, die mit wäßriger Soda bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und dann zur Entfernung des Pyridins ausgeäthert wurde. Die wäßrige Schicht wurde mit HCl angesäuert und wiederum ausgeäthert; dann wurde der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterließ eine schwach gelb gefärbte krystallinische Masse, die auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute an Rohprodukt vom Schmp. 104—108° 0.4 g. Beim Umkrystallisieren aus Äther wurden lange, farblose Nadeln vom Schmp. 105—107° erhalten.

0.1314 g Sbst.: 0.1482 g AgBr.

Gef. Br 48.00.

Da sich für α -Bromcrotonsäure, deren Schmelzpunkt nach der Literatur bei 107° liegt, ein Bromgehalt von 44.48% berechnet, so ist durch den vorliegenden Versuch bewiesen, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf *allo*-Crotonsäuredibromid normalerweise α -Bromcrotonsäure entsteht, indem nicht etwa Brom, sondern Bromwasserstoff abgespalten wird.

5. Verhalten von Maleinsäure- und Fumarsäure-dibromid (der beiden Dibrom-bernsteinsäuren) gegen Pyridin.

a) Einwirkung von Pyridin auf Dibrom-bernsteinsäure vom Schmp. 160—164° (Maleinsäure-dibromid).

Die Darstellung des Maleinsäuredibromids erfolgte nach Michael ²⁾ durch Einwirkung von Brom auf das Anhydrid der Maleinsäure und Behandeln des gebildeten Dibrombernsteinsäureanhydrids mit Wasser. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 160—164°.

¹⁾ Michael, J. pr. [2] 46, 276 [1892]. ²⁾ J. pr. [2] 52, 293 [1895].

Ein Gemisch von 1.5 g Maleinsäuredibromid und 2.5 ccm Pyridin wurde ca. 1 Stunde lang auf dem Wasserbad auf 60—70° erwärmt. Das Bromid löste sich schnell auf, gleichzeitig fand eine starke CO₂-Entwicklung statt. Nach ca. 15 Minuten wurde die braune Flüssigkeit zähe, schließlich erstarrte sie zu einer festen Masse, die auf Ton abgepreßt wurde. Es hinterblieb ein rötlich braunes Pulver, dessen Ausbeute ca. 0.6 g betrug (nach dem Trocknen über P₂O₅).

Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt in ca. 1 ccm H₂O gelöst¹⁾; dann wurde die Lösung filtriert, mit Wasser verdünnt und mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Es schieden sich farblose Krystalle aus, die sich bei 190° bräunten und bei 211° unter Aufschäumen schmolzen.

Die Krystalle lösten sich in konzentrierter KOH mit gelber Farbe, die allmählich in orange überging; sie entfärbten eine wäßrige KMnO₄-Lösung sofort und gaben mit wäßrigem AgNO₃ einen reichlichen Niederschlag von AgBr.

0.0770 g Sbst.: 0.0628 g AgBr.

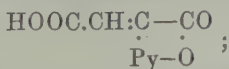
Gef. Br 34.70.

Hiernach liegt in dem Reaktionsprodukt das von Pfeiffer und Langenberg²⁾ beschriebene Acrylsäure-pyridinium-bromid (Bromgehalt 34.78%) vor.

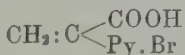
Bei einer Wiederholung des Versuchs, bei der die gesamte Reaktionsdauer nur 15 Minuten betrug, wurde das gleiche Resultat erhalten.

b) Einwirkung von Pyridin auf die gew. Dibrombernsteinsäure.

Dieser Versuch ist schon von Pfeiffer und Langenberg³⁾ durchgeführt worden. Er wurde wiederholt, nur mit der Abänderung, daß die Erhitzungsdauer auf 1/2 Stunde beschränkt wurde. Das Hauptprodukt der Reaktion war Maleinsäure-pyridiniumbetain:



in geringerer Menge trat Acrylsäure-pyridiniumbromid:



auf.

¹⁾ Es löste sich fast vollständig auf, so daß keine nennenswerte Menge von Maleinsäure-pyridiniumbetain vorhanden war.

²⁾ B. 43, 2935 [1910].

³⁾ B. 43, 2932 [1910].

6. Verhalten von Cumarin-dibromid gegen Pyridin.

Cumarindibromid wurde nach der Vorschrift von Perkin¹⁾ durch Behandeln einer Schwefelkohlenstofflösung von Cumarin mit Brom erhalten. Farblose Krystalle vom Schmp. 105°.

Erwärmt man Cumarinbromid 1—3 Stunden lang auf dem Wasserbad mit Pyridin, so entsteht ein dunkelbraunes, krystallinisches Reaktionsprodukt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, lange, prismatische Nadeln vom Schmp. 110° bildet. Daß in diesen Nadeln Monobrom-cumarin vorliegt, dessen Schmelzpunkt in der Literatur zu 110° angegeben ist, zeigt die nachstehende Brombestimmung:

0.1009 g Sbst.: 0.0843 g AgBr.

Ber. Br 35.52. Gef. Br 35.55.

Eine Mischprobe von Cumarindibromid und dem Pyridin-Einwirkungsprodukt schmolz bei 71—72°, zeigte also starke Depression.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium, im Mai 1915.

129. P. Karrer:

Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. X.²⁾

Über *ortho*-carboxyliertes Diamino-dioxy-arsenobenzol.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. Juni 1915.)

Eine größere Reihe von Arbeiten, die in letzter Zeit in unserm Institut auf Veranlassung von Exz. Ehrlich ausgeführt wurden, beschäftigte sich mit der Darstellung von Salvarsanderivaten, die in *ortho*-Stellung zum Arsen verschiedene Substituenten aufweisen. Heute soll hier kurz über ein solches Diamino-dioxy-arsenobenzol berichtet werden, das in *ortho*-Stellung zum Arsen die Carboxylgruppe trägt³⁾.

Als Ausgangsprodukt diente die Nitro-anthranilsäure⁴⁾ (NH₂:COOH:NO₂ = 1:2:4). Ihre Diazoverbindung liefert mit Natrium-

¹⁾ A. 157, 116 [1871].

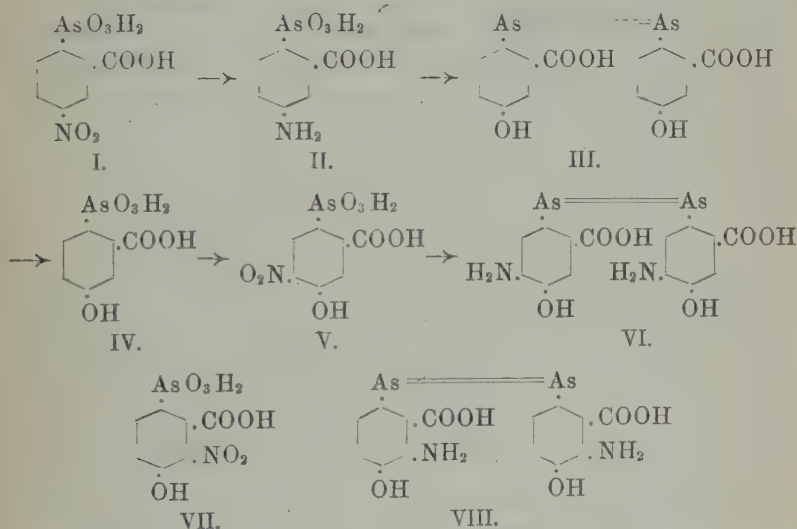
²⁾ IX. Mitteilung, B. 48, 305 [1915].

³⁾ Nach Niederschrift dieser Arbeit erschien die Publikation von A. Michaelis: Über Arseno-benzoesäuren (B. 48, 870 [1915]). Hierzu möchten wir bemerken, daß natürlich im Georg-Speyer-Haus schon seit langem Arseno-benzoesäuren und Substitutionsprodukte davon hergestellt worden waren. So wurden speziell die 4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsinsäure (Kahn u. Benda, B. 41, 3861 [1908]), die 4-Amino-3-carboxy-phenylarsinsäure (l. c.) und die 4-Oxy-3-carboxy-phenylarsinsäure (l. c.) zu den Arsenoverbindungen reduziert.

⁴⁾ A. 195, 21; B. 30, 1097 [1897].

arsenit umgesetzt in sehr glatter Reaktion und guter Ausbeute die 2-Carboxy-4-nitro-phenyl-1-arsinsäure (Formel I). Die Reduktion dieser Nitroverbindung gelingt, wenn auch in mäßiger Ausbeute mittels Eisenoxyduls¹⁾. Um große Verluste bei der Isolierung der 2-Carboxy-4-amino-phenylarsinsäure zu vermeiden, wurde auf ihre Isolierung verzichtet, vielmehr ihre schwefelsaure Lösung direkt diazotiert und zum Phenol verkocht.

Die 2-Carboxy-4-oxy-phenylarsinsäure (Formel IV) ist sehr leicht löslich, weshalb ihre Abscheidung aus der wäßrigen Lösung ohne weiteres nicht leicht gelingt. Ich arbeitete darum die Reaktionsflüssigkeit nicht auf die Arsinsäure, sondern direkt auf die Arseno- verbindung (III.) auf. Diese fällt in gelblichen Flocken aus, wenn man die Lösung der Arsinsäure mit unterphosphoriger Säure erwärmt. Sie ist leicht löslich in Natronlauge, aber auch in Soda und Natrium-



bicarbonat, und ist gegen Säuren, im Gegensatz zum Arsenophenol, nicht empfindlich.

Es gelingt nun sehr leicht, dieses 2,2'-Carboxy-4,4'-arsenophenol mit Wasserstoffsuperoxyd zur Arsinsäure zurückzuoxydieren und letztere Verbindung so in guter Ausbeute zu erhalten. Sie ist hübsch krystallisiert (in Nadeln), rein weiß, in kaltem und heißem Wasser sehr leicht löslich.

¹⁾ Vergl. L. Benda, B. 44, 3302 [1911], Darstellung der *p*-Phenylendiaminarsinsäure.

Die Nitrierung mit 1 Mol. Salpetersäure liefert eine Mononitroverbindung, für die zwei Formeln (V und VII) in Betracht zu ziehen sind. Je nachdem die Nitrogruppe in Stellung 3 oder 5 eintritt, muß in der Verbindung die 2-Carboxy-3-nitro-4-oxy-phenylarsinsäure oder die 2-Carboxy-5-nitro-4-oxy-phenylarsinsäure vorliegen. Nach der unten beschriebenen Methode konnte bewiesen werden, daß die Nitrogruppe die Stellung 5 aufsucht.

Die durchgreifende Reduktion der Nitro-2-carboxy-4-oxy-phenylarsinsäure liefert ein Diamino-dioxy-dicarboxy-arsenobenzol in dem nur noch die Stellung der beiden Aminogruppen unsicher ist, indem dieselben nach Formel VI in *p,p'*-Stellung oder aber nach Formel VIII in *o,o'*-Stellung zu den Carboxylgruppen stehen können. Für den Konstitutionsbeweis wurde die von mir früher beschriebene¹⁾ Methode angewandt, die darauf beruht, daß aus Arsenoverbindungen durch hydrolytische Spaltung das Arsen abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt wird. Diese Methode ist der allgemeinsten Anwendung fähig und hat bisher noch bei keiner Arsenoverbindung versagt. Sie darf deshalb als der einfachste Weg zur Konstitutionsaufklärung von Arsenoverbindungen bezeichnet werden. In dem vorliegenden Fall verläuft die Hydrolyse allerdings nicht so leicht wie beim 2.2'.4.4'-Tetramino-arsenobenzol, man muß die wäßrige Lösung schon viele Stunden erhitzen, bis die Zersetzung eine vollkommene ist.

Je nachdem unserm carboxylierten Salvarsan die Formel VI oder VIII zukommt, mußte die hydrolytische Spaltung die 3-Oxy-4-amino-benzoesäure oder die 3-Oxy-2-amino-benzoesäure liefern. Erstere Verbindung wurde von Einhorn beschrieben²⁾, ihr Schmelzpunkt liegt bei 216°. Die 3-Oxy-2-amino-benzoesäure hat O. Keller erhalten³⁾, er gibt ihren Schmelzpunkt mit 164° an. Die von uns aus dem carboxylierten Salvarsan isolierte Amino-oxy-benzoesäure schmolz bei 214—215° und zeigte auch sonst alle Eigenschaften des von Einhorn beschriebenen Körpers, speziell auch die Blaufärbung mit Eisenchlorid, Löslichkeit in Aceton, Alkohol usw. Eine Mischprobe mit 3-Oxy-4-amino-benzoesäure gab keine Schmelzpunktsdepression. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß sie mit der Einhornschen Säure identisch ist. Daraus geht hervor, daß unserem carboxylierten Diamino-dioxy-arsenobenzol die Formel VI zukommt, und ferner daß die oben beschriebene Nitro-oxy-carboxy-phenylarsinsäure die 5-Nitro-4-oxy-2-carboxy-phenylarsinsäure ist.

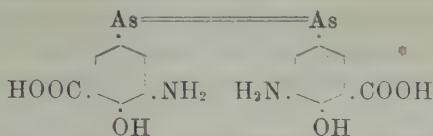
Die biologische Prüfung des carboxylierten Diamino-dioxy-arsenobenzols ergab eine dystherapeutische Wirkung der Carboxylgruppe. Die Dosis toxica betrug $\frac{1}{1500}$ g pro 20 g Mausgewicht.

¹⁾ B. 47, 2275 u. ff. [1914]

²⁾ A. 311, 43.

³⁾ Ar. 246, 1 u. ff.

Anschließend möchten wir noch mitteilen, daß aus Salicylarsinsäure in üblicher Weise durch Nitrieren und folgende Reduktion auch die isomere Diamino-dioxy-arsenobenzol-dicarbonsäure, deren Konstitution der Formel:



entspricht, hergestellt wurde; auch bei dieser Verbindung macht sich der dystherapeutische Einfluß des Carboxyls geltend.

Experimenteller Teil.

2-Carboxy-4-nitro-phenyl-1-arsinsäure (Formel I).

18 g 5-Nitro-anthranilsäure werden in 100 ccm konzentrierter Salzsäure ($s = 1.12$) und 50 ccm Wasser suspendiert und bei $+5^\circ$ mit 50 ccm 2*n*-Natriumnitritlösung diazotiert. Dabei geht fast alles in Lösung. Von allfällig ungelösten Partikelchen wird abfiltriert und hierauf zu der klaren Diazolösung eine Lösung von 26 g Natriumarsenit in 50 ccm Wasser zugetropft. Unter starker Stickstoffentwicklung setzt sich die Diazoverbindung mit dem Arsenit um. Zur Vervollständigung der Reaktion wird jetzt noch tropfenweise 10-fachnormale Natronlauge zugefügt, bis die saure Reaktion auf Kongopapier eben verschwindet. Die Nitro-carboxy-phenylarsinsäure fällt dabei als körnig krystallinisches, gelblich gefärbtes Pulver aus. Nach einiger Zeit wird sie abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ausbeute bis zu 22 g. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man die neue Verbindung in prachtvollen, schneeweißen Drusen und Nadeln.

Mit Hydrosulfit reduziert, liefert die Nitro-carboxy-phenylarsinsäure nicht die normale Arsenoverbindung, sondern einen leicht löslichen Körper, wahrscheinlich eine Sulfaminsäure, wie das in anderen Fällen schon öfter beobachtet wurde.

0.1751 g Sbst.: 0.1848 g CO_2 , 0.0360 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_7\text{NAs}$. Ber. C 28.86, H 2.06.

Gef. » 28.78, » 2.30.

2-Carboxy-4-oxy-phenyl-1-arsinsäure (Formel IV).

14.5 g 2-Carboxy-4-oxy-phenylarsinsäure werden in einem Gemisch von 98 ccm 10*n*-Natronlauge und 180 ccm Wasser gelöst. Diese Flüssigkeit wird auf einmal in eine 70° warme Lösung von 86 g krystallisiertem Eisensulfat in 200 ccm Wasser gegossen, der ausgefallene Eisenschlamm gut durchgerührt, abgenutscht und noch zweimal mit

200 ccm Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate dampft man sodann in offener Schale so lange ein, bis sich Salze auszuschcheiden beginnen. Nun wird mit 25 ccm Salzsäure ($s = 1.19$) kongosauer gemacht, die Flüssigkeit im fließenden Wasser abgekühlt und von dem ausgefallenen Salz abgenutscht. Das klare Filtrat enthält die 2-Carboxy-4-amino-phenylarsinsäure. Auf ihre Isolierung kann für den vorliegenden Zweck verzichtet werden, da sich die Lösung vorteilhaft direkt auf das Phenol aufarbeiten läßt. Zu diesem Zweck verdünnt man sie mit 100 ccm Wasser, neutralisiert mit 10*n*-Natronlauge, fügt dann 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und diazotiert bei $+5^{\circ}$ mit so viel Nitrillösung, bis Jodkalium-Stärkepapier momentan stark gebläut wird. Diese Diazolösung wird auf dem Wasserbad verkocht. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird filtriert, das Filtrat mit 60 ccm unterphosphoriger Säure (35-prozentig) und etwas Jodkalium versetzt und auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Menge des ausgefallenen gelben Niederschlages von 2,2'-Dicarboxy-4,4'-dioxy-arsenobenzols (Formel III) nicht mehr zunimmt, was nach 20—30 Minuten der Fall zu sein pflegt. Diese Arsenoverbindung wird abgesaugt und mit Wasser sehr gut ausgewaschen. Den noch feuchten Niederschlag bringt man in eine kleine Glasschale, fügt 3 ccm Wasser dazu und versetzt jetzt tropfenweise und unter Kühlung mit so viel 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd, bis vollständige Entfärbung eingetreten und der ganze Niederschlag unter starker Erwärmung der Flüssigkeit in Lösung gegangen ist. Die schnell filtrierte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von schneeweißen Nadeln der 2-Carboxy-4-oxy-phenylarsinsäure. Diese werden abgenutscht, mit Eiswasser 2-mal ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in heißem und kaltem Wasser, läßt sich aber aus wenig warmem Wasser gut umkrystallisieren.

0.1723 g Sbst.: 0.1999 g CO_2 , 0.0421 g H_2O . — 0.1984 g Sbst.: 0.1162 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{As}$. Ber. C 32.05, H 2.67, As 28.63.

Gef. » 31.64, » 2.73, » 28.26.

5-Nitro-2-carboxy-4-oxy-phenyl-1-arsinsäure (Formel V).

3.9 g 2-Carboxy-4-oxy-phenylarsinsäure werden in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung unterhalb 0° ein Gemisch von 1.3 g Salpetersäure ($s = 1.42$) und 5 ccm Wasser zugetropft. Hierauf läßt man die Temperatur auf $+10^{\circ}$ steigen und gießt dann auf 75 g Eis. Beim Anreiben der Glaswände krystallisiert die Nitro-carboxy-oxy-phenylarsinsäure in weißen Nadelchen aus. Sie läßt

sich aus Wasser gut umkrystallisieren und zeigt dann einen Zersetzungspunkt von 350—355°.

0.1712 g Sbst.: 0.1721 g CO₂, 0.0364 g H₂O.

C₇H₆O₈NAs. Ber. C 27.36, H 1.95.

Gef. » 27.42, » 2.38.

5.5'-Diamino-4.4'-dioxy-2.2'-dicarboxy-arsenobenzol (Formel VI).

Die Reduktion der Nitro-oxy-carboxy-phenylarsinsäure mittels Hydrosulfits oder salzsaurer Zinnchlorürlösung bietet experimentelle Schwierigkeiten. Geeignet für diesen Zweck hat sich dagegen eine Methode erwiesen, die wir schon früher¹⁾ empfohlen hatten, nämlich die Anwendung von unterphosphoriger Säure + Jodwasserstoffsäure. Mit diesem Reagens gelingt die Reduktion der Nitro- wie auch der Arsin-säure-Gruppe leicht und man gelangt glatt zu dem carboxylierten Diamino-dioxy-arsenobenzol. Wir verfahren folgendermaßen:

2.2 g Nitro-2-carboxy-4-oxy-phenylarsinsäure werden mit 20 ccm unterphosphoriger Säure (25-prozentig) und 10 ccm Eisessig über-gossen und die Flüssigkeit unter Turburieren zum Sieden erhitzt. Dabei fällt das Dinitro-dioxy-dicarboxy-arsenobenzol aus. Fügt man jetzt noch 2—3 g Jodkalium hinzu, so wird unter stürmischer Reak-tion die Nitrogruppe reduziert. Die hellgelbe Arsenoverbindung bleibt dabei zum größten Teil ungelöst. Man verdünnt mit 30 ccm Wasser, stumpft mit konzentrierter Natronlauge den größten Teil der Säure ab, trennt die hellgelbe Arsenoverbindung an der Saugpumpe von der Flüssigkeit und wäscht sie mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gut aus. Sie ist leicht löslich in Natronlauge, Soda, Natrium-bicarbonat und Natriumacetat, sehr wenig in verdünnter und konzen-trierter Salzsäure. Mit Dimethylamino-benzaldehyd entsteht ein rotes Kondensationsprodukt. Die Aminogruppe läßt sich leicht diazotieren.

Hydrolytische Spaltung des 2.2'-Carboxy-4.4'-dioxy- 5.5'-diamino-arsenobenzols.

0.3 g dieser Verbindung werden in 10 ccm Wasser und etwas Natriumacetat heiß gelöst und diese Lösung im zugeschmolzenen Rohr während 10 Stunden im Wasserbad erhitzt. Dann hat sich ein dicker brauner Niederschlag abgesetzt und die Flüssigkeit ist farblos ge-worden. Die Röhre wird jetzt geöffnet, so viel Salzsäure zugefügt, bis Kongopapier eben gebräunt wird und das Ganze mehrmals aus-geäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden (zur Entfer-

¹⁾ D. R.-P. 271894. Ch. Z. 1914, 235 und 256.

nung von Spuren von Essigsäure) mit Natriumbicarbonat und mit entwässertem Natriumsulfat behandelt, filtriert und in einer kleinen Glasschale zur Trockne abgedampft. Es bleibt eine kleine Menge einer bräunlichen, krystallinischen Substanz zurück. Sie ist leicht löslich in Soda, kaum in kaltem Wasser. In Aceton und Alkohol löst sie sich spielend. Die Lösungen geben mit Eisenchlorid eine tiefe Blaufärbung. Der Schmelzpunkt lag bei 214–215°. Die Substanz ist somit die 3-Oxy-4-amino-1-benzoesäure.

130. Theodor Westphalen†: Über die Einwirkung von Benzopersäure auf Cholesterin.

(Zur Kenntnis des Cholesterins, XXII; mitgeteilt von A. Windaus¹⁾).

[Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie in Innsbruck.]

(Eingegangen am 4. Juni 1915.)

Wie Prileschajew²⁾ gefunden hat, gehen ungesättigte Verbindungen beim Behandeln mit Benzopersäure in die entsprechenden

Oxyde über:
$$\begin{array}{c} \text{—CH} \\ \parallel \\ \text{—CH} \end{array} + \text{O} = \begin{array}{c} \text{—CH} \\ \text{>O} \\ \text{—CH} \end{array}$$
. Diese glatt verlaufende Reak-

tion muß, auf das Cholesterin übertragen, zu einem Cholesterinoxyd führen. Diesen Stoff darzustellen und genau kennen zu lernen hat darum Interesse, weil er möglicherweise identisch sein kann mit dem »Oxy-cholesterin« von Lifschütz³⁾, das im Blut und auch in anderen Organen des Tierkörpers vorkommen soll.

Die Bereitung des Cholesterinoxys aus Cholesterin und Benzopersäure gelingt am besten in siedender Chloroformlösung; es bildet sich hierbei ein Gemisch zweier isomerer Oxyde, von denen sich die schwerer lösliche α -Form leicht rein darstellen läßt, während

¹⁾ Die vorliegende Arbeit ist von Theodor Westphalen aus Hamburg im Wintersemester 1913/1914 und im Sommersemester 1914 zu Innsbruck ausgeführt worden. Sofort bei Kriegsbeginn hat sich Westphalen als Kriegsfreiwilliger gemeldet und hat erst im Westen, dann im Osten gekämpft. Im Februar ist er vor Grodno gefallen. Meine Schüler und ich, die mit ihm im Oktober 1913 nach Innsbruck übersiedelt sind und ihm in gemeinsamer Arbeit nahe gekommen sind, trauern um den Verlust des edel veranlagten Menschen.

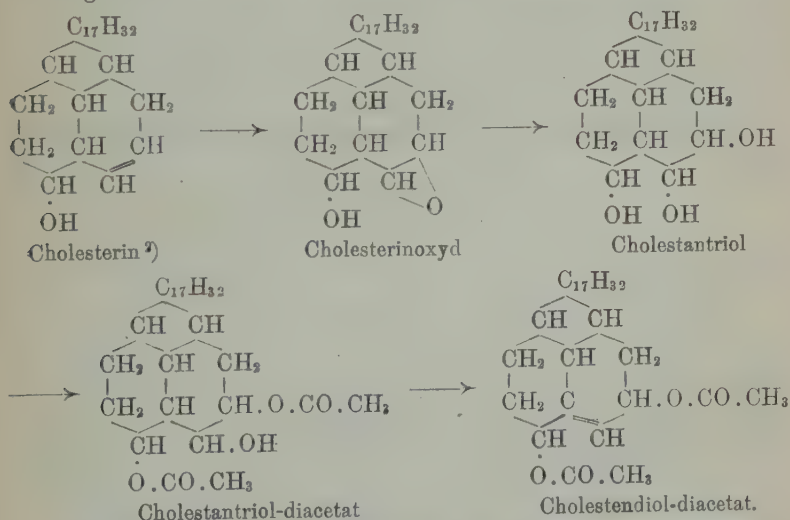
Windaus.

²⁾ B. 42, 4811 [1909]. C. 1911, II, 268.

³⁾ H. 50, 437 [1907], Bio. Z. 52, 206 [1913], sowie die folgenden Bände beider Zeitschriften.

die vollständige Reinigung der β -Form schwierig ist. Da bei der Anlagerung des Sauerstoffatoms an die Doppelbindung mindestens ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, ist die Bildung stereoisomerer Oxyde vorauszusehen.

Das α -Cholesterin-oxyd ist in seinen Eigenschaften dem Cholesterin noch sehr ähnlich; es zeigt eine der Liebermann-Burchard-schen ähnliche Farbenreaktion und gibt bemerkenswerterweise mit Saponinen schwer lösliche Additionsprodukte. Bei der Probe nach Salkowski färbt sich nicht das Chloroform, sondern die konzentrierte Schwefelsäure rot. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr wird das Cholesterinoxyd zum Cholestantriol aufgespalten, das identisch ist mit einem von Pickard und Yates¹⁾ aus Cholesterin mittels Wasserstoffsuperoxyds erhaltenen Produkt. Mit Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Cholesterinoxyd nur ein Monoacetat; dagegen wird durch Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure die Oxydbindung gelöst und das Diacetat des Cholestantriols gewonnen; aus diesem Diacetat gelingt es durch vorsichtiges Behandeln mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure 1 Mol. Wasser abzuspalten und das Diacetat eines Cholestendiols zu bereiten. Die geschilderten Umsetzungen lassen sich durch die folgenden Formelbilder wiedergeben:



Das β -Cholesterin-oxyd liefert ähnliche Umsetzungen wie die α -Form; doch sind diese bisher nicht sorgfältig studiert worden. Ob

¹⁾ Soc. 93, 1680 [1908].

²⁾ Für das Cholesterin ist aus Gründen, die in einer späteren Arbeit erörtert werden, diese neue Formel gewählt worden.

α - oder β -Cholesterinoxyd in den »Cholesterinoxydaten« von Lifschütz vorhanden sind, muß später durch einen direkten Vergleich festgestellt werden.

Nach den Angaben von Baeyer und Villiger¹⁾ bereitet man aus 20 g Benzoylsuperoxyd eine Auflösung der Benzopersäure in Chloroform; hierzu fügt man 10 g Cholesterin in 100 ccm Chloroform und erhitzt so lange (etwa 6 Stdn.) unter Rückfluß, bis die typische Salkowskische Cholesterinreaktion verschwunden ist; dann wird die Chloroformlösung zur Entfernung der gebildeten Benzoessäure mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser eingedunstet; es hinterbleibt ein Sirup, der nach Zusatz von Petroläther und Reiben mit einem Glasstab zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle, das α -Cholesterin-oxyd, werden abgesaugt; die Mutterlauge scheidet bei freiwilligem Verdunsten allmählich wachsartige Krystalle ab, die hauptsächlich aus β -Cholesterinoxyd bestehen.

α -Cholesterin-oxyd.

Das abgesaugte α -Cholesterinoxyd, dessen Menge etwa 5.5 g beträgt, wird aus Essigäther umkrystallisiert und so in perlmutterglänzenden, schmalen Tafeln vom Schmp. 140–141° erhalten. Das Oxyd ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, ziemlich leicht in Aceton, Essigäther und Alkohol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Bei der Liebermann-Burchardschen Probe tritt erst kirschrote, dann violette Färbung ein.

Mikroanalyse nach Pregl: 4.070 mg Sbst.: 12.035 mg CO₂, 4.13 mg H₂O.

C₂₇H₄₆O₂. Ber. C 80.53, H 11.52.

Gef. » 80.65, » 11.36.

0.4275 g Sbst. wurden zu 25 ccm Benzol gelöst. $l = 200$ mm, $\alpha = -1.28^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = -37.43^\circ$.

Additionsprodukt: 0.5 g α -Cholesterin-oxyd wurden in 50 ccm 95-prozentigem Alkohol gelöst und mit 2 g Digitonin in 200 ccm Alkohol versetzt; es fällt rasch und fast quantitativ das Additionsprodukt aus, das in seinen Eigenschaften sehr große Ähnlichkeit mit dem Digitonincholesterid besitzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bildet es feine Nadelchen, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen allmählich über 230° zersetzen.

4.131 mg Sbst. (bei 105° im Vakuum getrocknet): 9.36 mg CO₂, 3.175 mg H₂O.

C₂₇H₄₆O₂, C₅₅H₉₄O₂₈. Ber. C 61.31, H 8.78.

Gef. » 61.80, » 8.60.

¹⁾ B. 33, 1575 [1900].

α -Cholesterinoxid-acetat: 1 g α -Cholesterinoxid wurde mit 10 g Essigsäureanhydrid eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und dann mit kaltem Wasser versetzt. Nach dem Erstarren wurde das Acetat abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose Krystallnadeln, die bei 98° schmelzen.

4.190 mg Sbst.: 12.005 mg CO_2 , 3.98 mg H_2O .

$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_3$. Ber. C 78.31, H 10.88.

Gef. » 78.14, » 10.63.

Die Oxydation des Cholesterin-oxyds mit Chromsäure gibt die schon von Mauthner und Suida¹⁾ beschriebenen Produkte, Oxy-cholestenon und Oxy-cholestendiol; die Reaktion verläuft also ganz wie beim Cholesterin, so daß eine Beschreibung meiner Versuche überflüssig ist.

Aufspaltung des Oxydringes im α -Cholesterin-oxyd: 2 g α -Cholesterinoxid wurden in sehr fein gepulvertem Zustande mit 20 ccm Wasser 10 Stunden im Rohr auf 115° erhitzt. Das krystallinische Rohprodukt, das α -Cholestantriol, schmolz zunächst bei 228° und erhöhte seinen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 238–239°. Es bildet lange Nadeln, die in heißem Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind.

3.711 mg Sbst.: 10.50 mg CO_2 , 3.80 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_3$. Ber. C 77.08, H 11.51.

Gef. » 77.17, » 11.46.

Das α -Cholestantriol besitzt dieselben Eigenschaften wie das von Pickard und Yates bereitete Dehydro-cholestantriol, dem die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_3$ zugeschrieben wird. Bei der Acylierung mit Essigsäureanhydrid sowie Propionsäureanhydrid liefert das α -Cholestantriol ein Diacetat und ein Dipropionat, die mit den entsprechenden Derivaten des Dehydrocholestantriols im Schmelzpunkt und in der Krystallform übereinstimmen. α -Cholestantriol und Dehydro-cholestantriol sind also identisch. Es scheint mir, daß die wasserstoffreichere Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_3$ besser mit den experimentellen Daten übereinstimmt als die früher gewählte $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_3$.

Aufspaltung des Oxydringes im α -Cholesterinoxid-acetat: Wird das Acetat des Cholesterinoxids in Eisessig gelöst und mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, krystallisiert allmählich eine Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 166° schmilzt und sich als Diacetat des Cholestantriols erweist.

4.931 mg Sbst.: 13.41 mg CO_2 , 4.505 mg H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_5$. Ber. C 73.75, H 10.39.

Gef. » 74.17, » 10.23.

¹⁾ M. 17, 584 [1896].

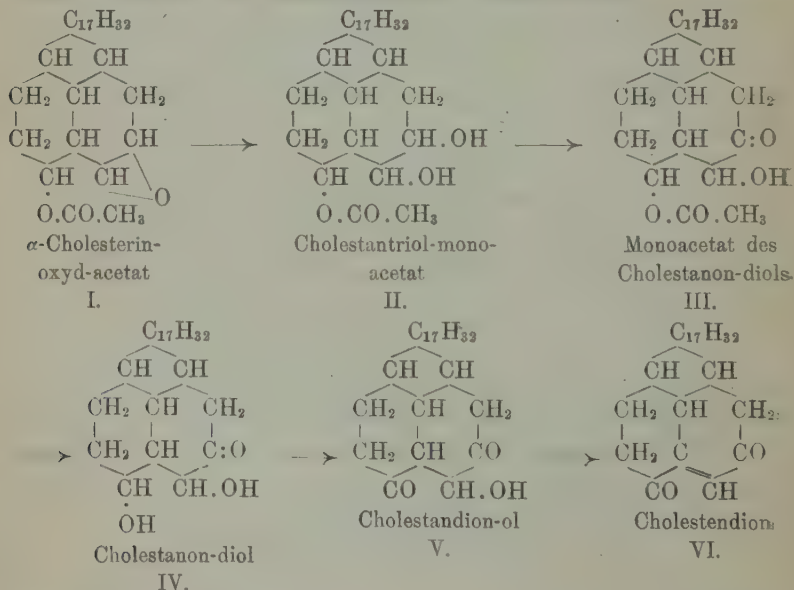
Abspaltung von Wasser aus dem Cholestantriol-diacetat: Um zu prüfen, ob die dritte Hydroxylgruppe sich bei energischer Einwirkung eines Acetylierungsmittels als reaktionsfähig erweisen würde, habe ich das Diacetat vorsichtig mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Hierbei tritt aber nicht Acetylierung, sondern Wasserabspaltung ein. Nach dem Versetzen mit Wasser wurde das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält so Blättchen vom Schmp. 125°, die das Diacetat eines Cholestendiols darstellen.

4.354 mg Sbst.: 12.255 mg CO₂, 4.03 mg H₂O.

C₃₁H₅₀O₄. Ber. C 76.48, H 10.36.

Gef. » 76.76, » 10.46.

Oxydation des α -Cholesterinoxyd-acetats: Beim Behandeln des α -Cholesterinoxyd-acetats (I) mit Chromsäure und Essigsäure wird zunächst der Oxydring aufgesprengt; man erhält dieselben Oxydationsprodukte, welche schon von Pickard und Yates¹⁾ aus dem Monoacetat des »Dehydrocholestantriols« (II) gewonnen worden sind, nämlich ein Monoacetat eines Ketodiols (III), das sich leicht zum Ketodiol verseifen läßt. Ich habe diese Produkte genau untersucht und analysiert und erst nachträglich erkannt, daß sie bereits von Pickard und Yates beschrieben waren; eine ausführliche Mitteilung meiner Versuche ist daher unnötig; nur will ich erwähnen, daß ich auch diesen Produkten die wasserstoffreichere Formel erteile.



¹⁾ Soc. 93, 1683 [1908].

β -Cholesterin-oxyd.

Aus den Mutterlaugen des α -Cholesterinoxys krystallisieren allmählich Produkte aus, die nicht ganz einheitlich aussehen und einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 100—110° besitzen. Daß in diesem Material hauptsächlich ein isomeres (β)-Cholesterin-oxyd enthalten ist, geht daraus hervor, daß man beim Acetylieren leicht ein isomeres β -Cholesterin-oxyd-acetat erhält, das bei 114° schmilzt, also um 15° höher als das α -Acetat. Dieses β -Oxydacetat krystallisiert in ganz einheitlich aussehenden Nadeln, hat einen scharfen Schmelzpunkt und gibt mit dem ebenfalls bei 114° schmelzenden Cholesterylacetat eine starke Schmelzpunktserniedrigung. Die Analyse beweist, daß das β -Oxydacetat die erwartete Zusammensetzung besitzt.

4.190 mg Sbst.: 12.005 mg CO₂, 3.98 mg H₂O. — 4.379 mg Sbst.: 12.595 mg CO₂, 4.30 mg H₂O.

C₂₉H₄₈O₃. Ber. C 78.31, H 10.88.

Gef. » 78.14, 78.44, » 10.63, 10.99.

Das aus dem reinen β -Acetat durch Verseifung zurückgewonnene β -Cholesterinoxid unterscheidet sich von der α -Form besonders dadurch, daß es die Liebermann-Burchardsche Probe mit derselben Farbenskala liefert wie Cholesterin, während beim α -Oxyd die Farbe bei rotviolett stehen bleibt.

Das β -Oxyd liefert ein unlösliches Digitonin-Additionsprodukt wie das α -Oxyd; die Aufspaltung ist nicht mehr studiert worden.

Die Mikroanalysen nach Pregl hat Hr. Dr. Hans Lieb in Graz ausgeführt, wofür ich ihm herzlich danke.

131. A. Binz, O. Limpach und W. Janssen†¹⁾:**Über Sulfone aus Rongalit.**

[9. Mitteilung²⁾ zur Kenntnis der Sulfoxylverbindungen, aus dem Chemischen Institut der Handels-Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juni 1915.)

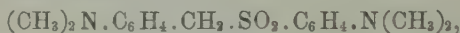
In der 5. und in der 7. Mitteilung wurde gezeigt, daß Chlorhydrate von Aminen, zum Teil unter Zusatz von Formaldehyd, mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium, CH₂(OH).OSO Na.2H₂O (dem Rongalit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik), Reaktionen

¹⁾ Der sehr befähigte Diplomingenieur Walter Janssen, der auf Grund seines Anteiles an dieser Arbeit promovieren wollte, fiel am 11. November 1914 beim Sturmangriff auf die Russen.

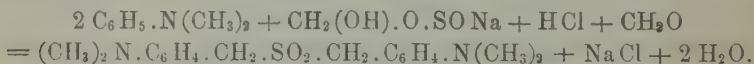
²⁾ Die 8. Mitteilung s. B. 43, 2350 [1910].

eingehen, welche für die genannte Substanz, ganz abgesehen von ihrem Reduktionsvermögen, kennzeichnend sind und sie scharf vom formaldehyd-schwefligsauren Natrium, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$, unterscheiden. Es entstehen einerseits echte Sulfoxylderivate, d. h. stark reduzierende Produkte, andererseits auch solche Substanzen, bei denen das Reduktionsvermögen der Muttersubstanz verloren gegangen ist. Nach den bisherigen Erfahrungen sind das Sulfone. Im übrigen war die Konstitution sämtlicher Reaktionsprodukte zweifelhaft. In dieser Beziehung ist inzwischen größtenteils eine Klärung eingetreten und zwar sowohl für die Sulfoxylderivate als auch für ein besonders charakteristisches, mit Hilfe des Dimethylanilinsalzes erhaltenes Sulfon. Da indessen die Untersuchung der Sulfoxylderivate noch nicht in allen Punkten abgeschlossen ist, so soll in dieser Arbeit nur von dem Sulfon, seinen Homologen und Analogon die Rede sein.

Die Darstellung erfolgt, wie in der 5. Mitteilung¹⁾ angegeben, in einfacher Weise durch Mischen von Rongalit, salzsaurem Dimethylanilin und Formaldehyd in wäßriger Lösung. Es bilden sich in guter Ausbeute schöne Krystalle einer Base, deren Zusammensetzung sich durch Analyse allein nicht mit Sicherheit hatte ermitteln lassen, um so mehr als die Substanz schwer verbrennlich ist, und analytische Ungenauigkeiten nicht auszuschließen waren. Binz und Isaac hatten darum unter Vorbehalt die Formel eines Tetramethyldiaminobenzylphenylsulfons,



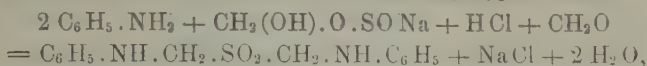
aufgestellt. Es hat sich nun durch die unten beschriebene Aufspaltung der Base zeigen lassen, daß sie die Gruppe, $(\text{CH}_3)_2 \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$, nicht einmal, sondern zweimal enthält, daß demnach ein Tetramethyldiaminodibenzylsulfon vorliegt, das nach folgender Gleichung entsteht:



Da die neue Formel sich von der alten nur um eine Methylengruppe unterscheidet, so wurden zur endgültigen Aufklärung des Sachverhaltes eine größere Anzahl von Substitutionsprodukten der genannten Substanz und das entsprechende Äthylprodukt dargestellt.

¹⁾ Binz und Isaac, B. **41**, 3381 [1908]. Die Formel für das Nitrosierungsprodukt, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{SO}_5$ (B. **42**, 385 [1909]), läßt sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nicht aufrecht erhalten. Eine neue Untersuchung der Substanz hat nicht stattgefunden.

Nimmt man Anilin an Stelle des Dimethylanilins, so findet wahrscheinlich zunächst ein Eingriff in die Aminogruppen statt:

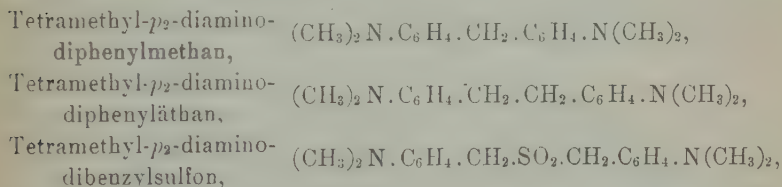


es tritt aber bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure sofort eine Art Benzidin-Umlagerung zum Sulfon, $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{SO}_2$, ein.

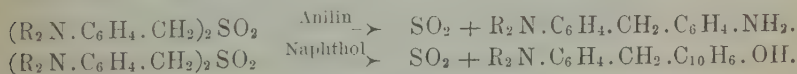
Alle diese Sulfone können als Abkömmlinge des hypothetischen Dioxy-dimethylensulfons, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, aufgefaßt werden. Ihr Entstehen ist also ein Gegenstück zur Bildung des Dimethylsulfons, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$, aus Natriumhydrosulfit und Dimethylsulfat¹⁾. Dabei geht die Sulfoxygruppe $-\text{OSO}-$, deren Schwefel als zwei- oder als vierwertig anzunehmen ist, in die Gruppe $-\text{SO}_2-$ mit sechswertigem Schwefel über.

Unter den in dieser Arbeit behandelten Sulfonen erhält man das Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon am leichtesten. Die Reaktionen dieser Substanz wurden darum eingehend untersucht.

Der Vergleich der Formeln von



legt die Frage nahe, ob die Reaktionsfähigkeit des Tetramethyldiamino-diphenylmethans, insbesondere in Bezug auf Oxydation und Farbstoffbildung auch den beiden anderen ähnlich gebauten Produkten zukommt. Diese Frage ist für das Tetramethyldiamino-diphenyläthan bereits von Heumann und Wiernik geprüft und verneint worden²⁾ und ließ sich auch für unser Sulfon negativ erledigen. Die SO_2 -Gruppe verleiht dem benachbarten Wasserstoff keine Beweglichkeit. Dagegen zeigt das Sulfon in anderer Weise eine große Reaktionsfähigkeit: Behandelt man die Substanz in der Siedehitze mit Aminen oder Phenolen, so wird Schwefeldioxyd abgespalten, und die freiwerdenden Reste, $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$, treten unter Bildung von Diphenylmethan-Derivaten in die Amine und Phenole ein:



¹⁾ A. Binz, B. 37, 3549 [1904].

²⁾ B. 20, 909 [1887].

Ein Teil der so erhaltenen Substanzen ist neu, ein anderer ist identisch mit den nach dem D. R.-P. 107718¹⁾ der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning mit Hilfe von *p*-Aminobenzylanilin erhältlichen und von P. Cohn und A. Fischer untersuchten²⁾.

Experimentelles.

I. Darstellung der Sulfone.

1. *p*₂-Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

70 g Rongalit, 32 ccm techn. Formaldehyd, 100 g Dimethylanilin, 42 ccm konzentrierte Salzsäure und 100 ccm Wasser wurden 3 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Es schieden sich 45 g Sulfon in schönen Nadeln aus. Der Rest ist aus dem Filtrat mit Soda fällbar. Aus Alkohol oder aus Aceton umkrystallisierbar. Schmp. 198°.

0.2127 g Sbst.: 0.5078 g CO₂, 0.1406 g H₂O. — 0.2887 g Sbst.: 0.6886 g CO₂, 0.1868 g H₂O. — 0.3125 g Sbst.: 23.2 ccm N (19°, 760 mm). — 0.2502 g Sbst. (nach Deunstedt, wie auch alle übrigen Schwefelbestimmungen in dieser Arbeit): 0.1737 g BaSO₄.

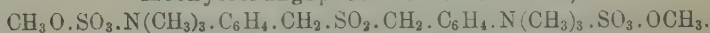
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 65.05, H 7.24, N 8.45, S 9.65.
 Gef. » 65.00, 65.11, » 7.27, 7.24, » 8.49, » 9.53.

Pikrat des Sulfons, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$. Das Sulfon wurde in warmer Acetonlösung mit einer warmen Lösung von Pikrinsäure in Alkohol versetzt. Gelbe Krystalle, aus Alkohol umgelöst. Schmp. 170°.

0.1736 g Sbst.: 22.2 ccm N (26°, 755 mm). — 0.2265 g Sbst.: 0.0663 g BaSO₄.

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}$. Ber. N 14.14, S 4.03.
 Gef. » 14.48, » 4.02.

Methylierungsprodukt des Sulfons,



10 g Sulfon wurden 6 Stunden mit 42 g Dimethylsulfat in 120 ccm Chloroform erwärmt. Ausscheidung einer zähen, gelblichen Masse, die mit Chloroform gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Glänzende Schuppen. Schmp. 259°.

0.3001 g Sbst.: 0.4967 g CO₂, 0.1682 g H₂O. — 0.2684 g Sbst.: 11.7 ccm N (20°, 757 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_{10}\text{S}_3\text{N}_2$. Ber. C 45.17, H 6.21, N 4.80.
 Gef. » 45.14, » 6.27, » 5.06.

¹⁾ Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. 5, 78 [1897—1900].

²⁾ B. 33, 2590 [1900].

2. *p*₂-Tetramethyldiamino-dinitro-dibenzylsulfon,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

33.2 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden durch portionenweises Eintragen in 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und innerhalb 25 Minuten zu einer unter 0° abgekühlten Mischung von 36 g konzentrierter Salpetersäure und 55 g konzentrierter Schwefelsäure getropft. Nach 12-stündigem Stehenlassen und Fällen mit Soda ergab sich, wie die Analyse zeigte, ein Gemisch von Mono- und Dinisroprodukt. Ausbeute 34 g. Durch Auskochen zuerst mit 200 ccm Alkohol, dann mit 500 ccm Alkohol wurde ein Rückstand erhalten, der aus Eisessig in einheitlichen, gelbbraunen Nadeln anschoß. Ausbeute 3 g. Schmp. 191°.

0.2230 g Sbst.: 0.4172 g CO₂, 0.1044 g H₂O. — 0.2313 g Sbst.: 27.0 ccm N (18.5°, 758 mm). — 0.2117 g Sbst. (mit Quarzpulver gemischt, nach Denny verbrannt): 0.1113 g BaSO₄.

C₁₈H₂₂O₆N₄S. Ber. C 51.18, H 5.25, N 13.31, S 7.60.

Gef. » 51.02, » 5.24, » 13.35, » 7.22.

Die Verteilung der beiden Nitrogruppen auf die beiden aromatischen Kerne ist willkürlich angenommen, desgleichen in dem folgenden Produkt die der Aminogruppen.

3. Tetramethyl-tetraamino-dibenzylsulfon,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

3.8 g der bei 2 beschriebenen Substanz wurden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 6.5 g Zinnspänen auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abfiltrieren von einer geringen Menge eines sich ausscheidenden zähen Öls wurde das mit Natronlauge ausgefällte weiße Reaktionsprodukt in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Die mit Soda ausgefällte Base betrug 1 g und wurde mit Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine Nadeln. Schmp. 184°.

0.1768 g Sbst.: 24.0 ccm N (17.5°, 764 mm).

C₁₈H₂₆N₄O₂S. Ber. N 15.50. Gef. N 15.65.

4. Monochlor-*p*₂-tetramethyldiamino-dibenzylsulfon,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

4.8 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 4.2 ccm Salzsäure und 3 ccm 30-prozentigem Perhydrol über Nacht stehen gelassen. Die Base wurde mit Sodalösung ausgefällt und mit 3 ccm 25-prozentiger Essigsäure gewaschen, wobei noch unangegriffenes Sulfon in Lösung ging. Der Rückstand bildete aus Alkohol kleine glänzende Nadeln vom Schmp. 162–164°.

0.1632 g Sbst.: 0.0650 g AgCl.

C₁₈H₂₃N₂O₂SCl. Ber. Cl 9.70. Gef. Cl 9.55.

5. *p*₂-Tetraäthyldiamino-dibenzylsulfon,
 $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$.

Die Substanz entsteht weniger leicht als das entsprechende Tetramethylprodukt. Nach achtstündigem Erwärmen von 36 g Rongalit, 16 ccm technischem Formaldehyd, 45 g Diäthylanilin, 31.5 ccm konzentrierter Salzsäure und 48 ccm Wasser hatten sich 5.5 g Sulfon ausgeschieden. Weitere 6 g fielen auf Zusatz von Soda aus. Aus Alkohol kleine, glänzende Blättchen. Schmp. 162–163°.

0.2201 g Sbst.: 0.5503 g CO₂, 0.1626 g H₂O. — 0.1568 g Sbst.: 0.3902 g CO₂, 0.1173 g H₂O. — 0.2066 g Sbst.: 0.5157 g CO₂, 0.1534 g H₂O. — 0.2923 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1900 g Sbst.: 0.1185 g BaSO₄.

$C_{22}H_{32}N_2O_2S$.

Ber. C 67.97, H 8.30, N 7.23, S 8.25.

Gef. » 68.19, 67.87, 68.08, » 8.27, 8.37, 8.31, » 7.59, » 8.57.

6. Dichlor-*p*₂-tetraäthyldiamino-dibenzylsulfon,
 $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot N(C_2H_5)_2$.

3.4 g Tetraäthyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure und 2.4 ccm 30-prozentigem Perhydrol über Nacht stehen gelassen und wie bei 4. aufgearbeitet. Es bildet sich dabei nicht, wie in jenem Fall, ein Mono-, sondern ein Dichlorsubstitutionsprodukt. Über die Stellung der Chloratome kann nichts ausgesagt werden. Aus Alkohol glänzende Nadeln. Schmp. 97–98°. Ausbeute 2 g.

0.1890 g Sbst.: 0.3995 g CO₂, 0.1142 g H₂O. — 0.2430 g Sbst.: 13.6 ccm N (25°, 757 mm). — 0.1796 g Sbst.: 0.1123 g AgCl. — 0.2228 g Sbst.: 0.1116 g BaSO₄.

$C_{22}H_{20}N_2O_2Cl_2S$. Ber. C 57.73, H 6.61, N 6.14, Cl 15.50, S 7.01.

Gef. » 57.65, » 6.62, » 6.36, » 15.46, » 6.88.

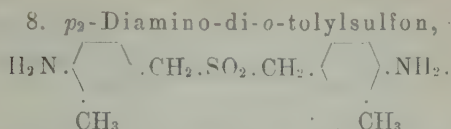
7. *p*₂-Diamino-dibenzylsulfon,
 $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

35 g Rongalit, 16 ccm Formaldehyd und 16 ccm konzentrierter Salzsäure wurden bei 60° mit einer warmen Lösung von 37 g Anilin und 100 ccm Wasser versetzt. Es scheidet sich ein weißer, rasch gelb werdender Niederschlag aus, der beim Erwärmen mit weiteren 60 ccm verdünnter Salzsäure teilweise in Lösung geht. Nach dem Filtrieren läßt sich das Sulfon aus dem Filtrat mit Natronlauge ausfällen. Ausbeute 50 g. Das Sulfon ließ sich nicht krystallinisch erhalten und wurde zur Charakterisierung mit 125 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade in das *p*₂-Diacetyldiamino-dibenzylsulfon übergeführt. Aus Eisessig kleine Krystalle. Ausbeute 8 g. Schmp. 281°.

0.1881 g Sbst.: 0.4140 g CO₂, 0.0984 g H₂O. — 0.1860 g Sbst.: 13 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1999 g Sbst.: 0.1306 g BaSO₄.

C₁₈H₂₀N₂O₄S. Ber. C 59.95, H 5.59, N 7.79, S 8.90.

Gef. » 60.00, » 5.85, » 8.14, » 8.97.

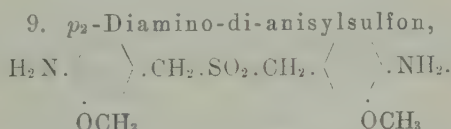


Darstellung analog der bei 7. mit 43 g *o*-Toluidin und 35 g Rongalit. Ausbeute 49 g Sulfon, das sich ebenfalls nicht umkrystallisieren ließ. 40 g gaben 37 g Diacetyl-*p*₂-diamino-di-*o*-tolylsulfon. Aus Eisessig seidenglänzende Nadelchen. Schmp. 274°.

0.1623 g Sbst.: 0.3678 g CO₂, 0.0922 g H₂O. — 0.2044 g Sbst.: 13.0 ccm N (15.5°, 754 mm). — 0.1971 g Sbst.: 0.1225 g BaSO₄.

C₂₀H₂₄N₂O₄S. Ber. C 61.81, H 6.23, N 7.23, S 8.26.

Gef. » 61.81, » 6.24, » 7.47, » 8.53.



7 g Rongalit, 3.2 ccm technischer Formaldehyd und 3.2 ccm konzentrierter Salzsäure wurden mit einer Lösung von 9.8 g *o*-Anisidin in 6 ccm konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser versetzt, wobei sofort eine starke, weiße Ausscheidung erfolgte, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade orangerot in Lösung ging. Mit Soda fielen 11 g Sulfon aus. Aus Benzol schwach gelbgrüne Prismen. Schmp. 184—185°. In verdünnter Säure leicht löslich.

0.2207 g Sbst.: 16.6 ccm N (22.5°, 765 mm). — 0.2346 g Sbst.: 0.1623 g BaSO₄.

C₁₆H₂₀N₂O₄S. Ber. N 8.35, S 9.53.

Gef. » 8.52, » 9.72.

II. Aufspaltung der Sulfone durch Verkochen mit Aminen und Phenolen.

1. *Asymm.* Dimethyl-*p*₂-diamino-diphenylmethan,
(CH₃)₂N · C₆H₄ · CH₂ · C₆H₄ · NH₂.

15 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 27 g Anilinchlorhydrat und 30 g Anilin bis zum Aufhören der Schwefeldioxyd-Entwicklung zum Sieden erhitzt, was etwa 7 Minuten dauert. Längeres

Erhitzen gibt störende Nebenprodukte unter Auftreten von Schwefelwasserstoff. Mit Anilin ohne Anilinsalz gelingt die Reaktion auch, aber viel langsamer. Man entfernt den Anilinüberschuß mit Soda und Wasserdampf, nimmt den öligen Rückstand mit Äther auf, filtriert, trocknet mit Chlorcalcium und entfernt den Äther. Bei mehrtägigem Stehen 4.5 g Krystalle. Aus Alkohol mit Tierkohle gereinigt. Schmp. 90—91°. Identisch mit dem von Cohn und Fischer (a. a. O.) beschriebenen Produkt.

0.1985 g Sbst.: 0.5802 g CO₂, 0.1441 g H₂O. — 0.2271 g Sbst.: 25.4 ccm N (20°, 743 mm).

C₁₅H₁₈N₂. Ber. C 79.58, H 8.04, N 12.41.

Gef. » 79.72, » 8.12, » 12.45.

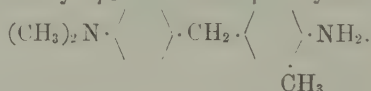
Durch Erwärmen mit Benzaldehyd in Alkohol entsteht das Benzyldimethyl-diamino-diphenylmethan. Aus Alkohol schwach gelbe Nadeln. Schmp. 90°.

0.1408 g Sbst.: 0.4314 g CO₂, 0.0889 g H₂O.

C₂₂H₂₂N₂. Ber. C 83.67, H 7.02.

Gef. » 83.56, » 7.06.

2. *Asymm.* Dimethyl-*p*₂-diamino-phenyl-*o*-tolyl-methan,



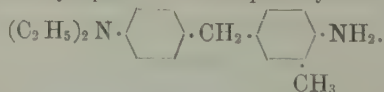
40 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 45 g salzsaurem *o*-Toluidin und 40 g fein gepulvertem Bleiacetat 15 Minuten erhitzt. Das Bleiacetat ist nicht unbedingt nötig, wirkt aber günstig durch Bindung des auftretenden Schwefels. Aufarbeitung wie bei 1. 57 g Rohausbeute; aus Alkohol seidenglanzende Nadeln vom Schmp. 93—94°¹⁾.

0.1736 g Sbst.: 0.5078 g CO₂, 0.1308 g H₂O. — 0.2002 g Sbst.: 20.5 ccm N (15°, 759 mm).

C₁₆H₂₀N₂. Ber. C 80.00, H 8.40, N 11.70.

Gef. » 79.78, » 8.43, » 12.12.

3. *Asymm.* Diäthyl-*p*₂-diamino-phenyl-*o*-tolyl-methan,



8 g Tetraäthyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 6 g *o*-Toluidinchlorhydrat, 40 ccm *o*-Toluidin und 1 g Bleiacetatpulver 10 Minuten zum Sieden erhitzt und wie bei den vorigen Produkten aufgearbeitet.

¹⁾ Vergl. Cohn und Fischer, a. a. O.

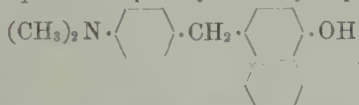
Nach einigen Tagen 4.5 g Krystalle. Aus Alkohol große Prismen. Schmp. 59—60°. Identisch mit dem im D. R.-P. 107718 genannten Produkt.

0.1763 g Sbst.: 0.5178 g CO₂, 0.1421 g H₂O. — 0.2242 g Sbst.: 19.0 ccm N (15°, 767 mm).

C₁₈H₂₄N₂. Ber. C 80.51, H 9.01, N 10.46.

Gef. » 80.10, » 9.02, » 10.44.

4. Dimethyl-*p*-aminophenyl- α -oxynaphthyl-methan,



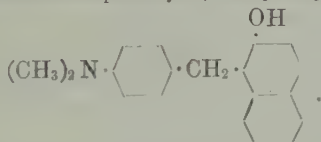
4 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 3.6 g α -Naphthol in 50 ccm Cumol als Lösungsmittel 4½ Stunden gekocht. Nach dem Abdestillieren von ⅔ des Cumols hinterblieb ein mit Krystallen durchsetztes Öl. Aus Benzol flache Nadeln. Schmp. 149°. Friedländer¹⁾ hat aus Anhydromonoamino-benzylalkohol und Naphthol die Monomethylverbindung dargestellt.

0.2706 g Sbst.: 0.8136 g CO₂, 0.1654 g H₂O. — 0.2379 g Sbst.: 0.7156 g CO₂, 0.1464 g H₂O. — 0.1562 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 766 mm). — 0.1892 g Sbst.: 9.1 ccm N (17°, 758 mm).

C₁₉H₁₉NO. Ber. C 82.25, H 6.91, N 5.06.

Gef. » 82.00, 82.03, » 6.83, 6.88, » 5.73, 5.64.

5. Dimethyl-*p*-aminophenyl- β -oxynaphthyl-methan,



15 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 13.5 g β -Naphthol und 100 ccm Cumol 4½ Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Aufarbeitung wie bei II 4. Bei längerem Stehen in der Kälte schossen Krystalle an. 8 g Ausbeute. Schmp. 144—145°. Das entsprechende Monomethylprodukt hat Friedländer (a. a. O.) dargestellt.

0.1775 g Sbst.: 0.5357 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.1876 g Sbst.: 8.4 ccm N (19°, 760 mm). — 0.2442 g Sbst.: 0.7304 g CO₂, 0.1477 g H₂O. — 0.1793 g Sbst.: 8.6 ccm N (19.5°, 760 mm).

C₁₉H₁₉NO. Ber. C 82.25, H 6.91, N 5.06.

Gef. » 82.29, 81.57, » 7.19, 6.72, » 5.12, 5.50.

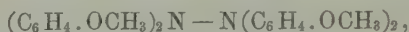
¹⁾ M. 23, 996 [1902].

132. Heinrich Wieland: Ein neuer Beitrag zur Kenntnis
des zweiwertigen Stickstoffes.
(XIX. Über ditertiäre Hydrazine.)

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. der
Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. Juni 1915.)

Die bisherigen Erfahrungen, die in der Gruppe der Tetraarylhydrazine gemacht worden sind, haben zu folgender Regel über die Abhängigkeit der Dissoziation von der Natur des Benzolkerns geführt. Seine Substitution durch Gruppen, die man gemeinhin als negative bezeichnet, wie NO_2 , C_6H_5 (in den Biphenylabkömmlingen), wirkt der Dissoziation am Stickstoff entgegen, Methyl und namentlich Methoxyl begünstigt sie. Mit dem *p*-Tetraanisyl-hydrazin,



bin ich gemeinsam mit H. Lecher¹⁾ vor 2 $\frac{1}{2}$ Jahren am weitesten in das Gebiet der dissoziierenden Hydrazine vorgedrungen. Hier macht sich das Radikal des zweiwertigen Stickstoffes, der Dianisylstickstoff, $(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3)_2\text{N}$, schon in den kalten Lösungen des (farblosen) Hydrazins durch seine grüne Farbe bemerkbar. Auch die Zunahme der Dissoziation beim Erhitzen und bei der Verdünnung²⁾ konnte mit aller Deutlichkeit festgestellt werden.

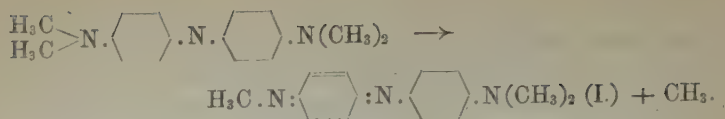
Seither ist die Untersuchung auf die durch basische Gruppen substituierten Tetraphenylhydrazine ausgedehnt worden. Von den Ergebnissen, die sie gebracht hat, möchte ich hier das mitteilen, was einen weiteren Einblick in die Natur der organischen Radikale mit zweiwertigem Stickstoff gebracht hat. Nach mancherlei Mißerfolgen wurde das Tetra-[*p*-dimethyl-amino]-tetraphenyl-hydrazin,



in reinem Zustand gewonnen. Seine Eigenschaften bestätigen die oben erörterte Gesetzmäßigkeit. Die in festem Zustand farblose Substanz geht mit intensiv gelber Farbe in Lösungsmittel, wie Äther, Aceton, Benzol. Der Dissoziationsgrad ist hier ein so hoher, daß er, was bei den bisher untersuchten ditertiären Hydrazinen nicht möglich war, durch Molekulargewichtsbestimmung einwandfrei festgestellt werden konnte. In Benzol ist das neue Hydrazin zu 10 %, in Nitrobenzol zu 21 % in die freien Radikale des Bi-[dimethyl-amino]-diphenyl-stick-

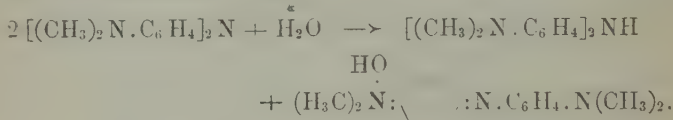
¹⁾ B. 45, 2600 [1912].

²⁾ H. Wieland und C. Müller, A. 401, 233 [1913].

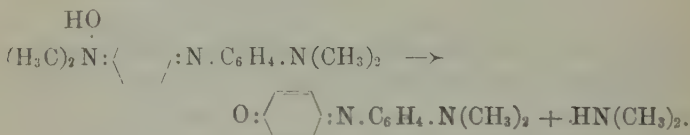


Was dabei aus der Methylgruppe wird, ob sie als Äthan weggeht, oder ob sie zur Absättigung eines zweiten Radikals am zweiwertigen Stickstoff verwendet wird — was wahrscheinlicher ist —, muß noch untersucht werden. Die Konstitution des Trimethyl-indamins ist durch Hydrierung zur Leukobase sichergestellt. Ich werde darüber in einer bald folgenden Mitteilung berichten.

Während der neue Diarylstickstoff gegen Sauerstoff kaum empfindlich zu sein scheint, wird er von Oxydationsmitteln, wie Silberoxyd, wenn auch langsam, angegriffen. Die Oxydation führt gleichfalls zu dem roten Indamin. Besonders bemerkenswert ist die große Empfindlichkeit des Tetra-[dimethylamino]-tetraphenylhydrazins gegen Wasser. Wenn man beim Arbeiten mit Triphenylmethyl die Luft sorgfältig ausschließen muß, so ist hier die gleiche Vorsicht gegenüber der Feuchtigkeit zu beobachten. Bei der Reaktion mit Wasser bilden sich aus zwei Molekülen des Radikals: Tetramethyldiamino-diphenylamin und die chinoide, quartäre Imoniumbase (Farbase von Bindschedlers Grün):



Die Farbase spaltet sich sehr rasch in Phenolblau, das zugehörige Indophenol und Dimethylamin, augenblicklich bei Gegenwart von Alkalien¹⁾:



Die deutliche Grünfärbung, die alle das Hydrazin enthaltenden Lösungen mit Wasser geben und der augenblickliche Umschlag nach Blau bei Zugabe von Alkali gewähren einen sehr scharfen Nachweis für das Hydrazin. Daß auch hierbei der Diarylstickstoff und nicht das Hydrazin reagiert, beweist der folgende Versuch, der gleichzeitig zeigt, wie sehr der Dissoziationsgrad von der Art des Lösungsmittels abhängig ist. Man verteilt eine Benzollösung des Hydrazins

¹⁾ Möhlau, B. 16, 2855 [1883].

zu gleichen Teilen auf zwei Reagensgläser und gibt in das eine die fünffache Menge Petroläther, in das andere die fünffache Menge Benzol. Die erste Probe entfärbt sich so gut wie vollständig, während die in Benzol ihre intensiv gelbe Farbe beibehält. Schüttelt man nun die beiden Lösungen mit der gleichen Menge Wasser gleichmäßig durch, so färbt sich das Wasser unter der Benzollösung tief grün, während es unter der ersten Lösung nahezu farblos bleibt.

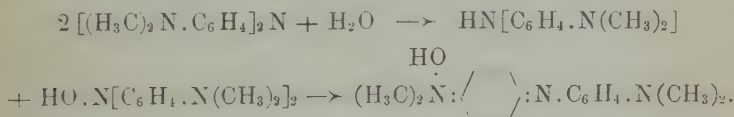
Die Reaktion des Bi-[dimethylamino]-diphenyl-stickstoffes mit Wasser findet im Stickoxyd, dem anorganischen Vorbild, keine Analogie, viel eher im Stickstoffdioxid:



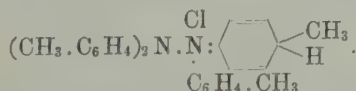
Ich halte es aber trotz dieser Übereinstimmung nicht für rätlich oder gar notwendig, dem Radikal eine tautomere, chinoiden Struktur, wie:



mit vierwertigem Stickstoff zu geben, die freilich auch der Entstehung der chinoiden Farbbase sehr gut gerecht würde. Allein die Farbe des Radikals im Vergleich zu dem tieffarbigem Indamin spricht entschieden dagegen, und dann weisen die früher erwähnten Additionen zu deutlich auf den Sitz der Valenzlücke am mittelständigen Stickstoff hin. Die Umsetzung mit Wasser könnte sich recht gut über das zuerst zu erwartende Diphenylhydroxylamin-Derivat vollziehen, die »Pseudobase« des chinoiden Imoniumhydroxyds:



Eine große Überraschung hat das Verhalten des Tetra-[dimethylamino]-tetraphenylhydrazins gegenüber Säuren gebracht. Die bisher untersuchten Tetraarylhydrazine besaßen an sich keine basische Natur, sie bildeten mit verdünnten Säuren keine Salze. Bei Ausschluß von Wasser gaben sie aber alle mit Mineralsäuren und mit Eisessig intensiv gefärbte Additionsprodukte, die trotz ihrer Unbeständigkeit in mehreren Fällen isoliert wurden. Es ist ausgeschlossen, diese Salze anders als chinoid aufzufassen, das violette Chlorhydrat des Tetra-tolyhydrazins¹⁾ z. B. gemäß der Struktur:



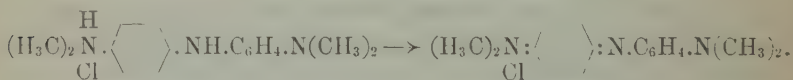
¹⁾ B. 40, 4260 [1907].

Diese tieffarbigen, chinoiden Hydrazoniumsalze sind es, welche die so leicht erfolgende, eingehend untersuchte »Säurespaltung« der Tetraarylhydrazine am Stickstoff vermitteln. Das neue, basische Hydrazin löst sich dagegen schon in verdünnten Säuren, aber ohne Färbung auf. Auch bei Ausschluß von Wasser, z. B. mit ätherischer Salzsäure, erhält man das normale, farblose Salz, ebenso in Eisessig, indem offenbar die Dimethylaminogruppen von der Säure belegt werden.

Diese Salzbildung hat zur Folge, daß infolge von Reflexwirkung der Zusammenhalt der Hydrazin-Stickstoffatome auf einmal ein sehr fester geworden ist. Von einer Dissoziation wie beim freien Hydrazin ist keine Rede mehr, selbst durch Reduktionsmittel ist die Bindung schwer zu zerreißen; so kann man sogar ein Doppelsalz mit Zinnchlorür erhalten, und es bedarf längerer Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure, um die Zerlegung in zwei Moleküle der Tetramethylbase zu erreichen. (Das freie Hydrazin wird durch Palladiumschwarz und Wasserstoff in ätherischer Lösung fast augenblicklich in dieser Richtung reduziert; Phenylhydrazin wird schon in der Kälte unter Aufbrausen dehydriert.) Diese Beobachtungen zeigen einmal, wie überaus stark die Hydrazingruppe von den (durch die Salzbildung veränderten) Affinitätsverhältnissen in den Benzolkernen beeinflusst wird, und dann beweisen sie mit aller Schärfe das, was früher und oben kurz zusammengefaßt von mir über den Mechanismus der Salzbildung und Säurespaltung bei den nicht basischen, ditertiären Hydrazinen geäußert worden ist.

Die Oxydation des *p*-Tetramethyldiamino-diphenylamins.

Tertiär-sekundäre *p*-Phenylendiamine werden in saurer Lösung zu Chinonimoniumsalzen oxydiert, wie dieses für die ganze Gruppe bekannt ist. Auch die Tetramethylbase liefert unter diesen Umständen den Farbstoff, das Bindschedler-Grün, aus dem sie ja durch Reduktion als seine Leukobase erhalten worden ist:



Auffallenderweise hat man sich bisher nicht mit der Frage beschäftigt, wie sich die freien Basen mit der Gruppierung:



zu denen unter anderen auch das Leukomethylenblau gehört, bei der Oxydation verhalten. Oxydiert man die hier bearbeitete Tetra-

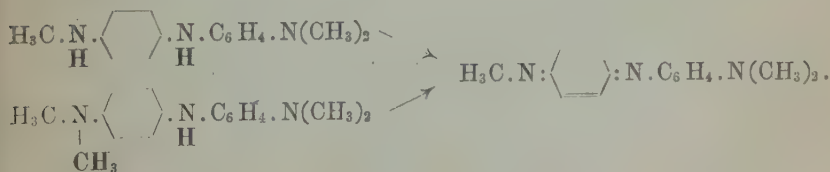
methylbase bei Gegenwart von Alkalien z. B. mit rotem Blutlaugensalz, so erhält man unter Abspaltung von Dimethylamin glatt Phenolblau. Es gibt zwei Erklärungen für diese Reaktion:

1. Es entsteht, analog den Verhältnissen in saurer Lösung die chinoide Farbbase, die in der bekannten Weise in Dimethylamin und Phenolblau zerfällt, oder

2. der Wasserstoff wird von der Imingruppe weggenommen; der gebildete Diarylstickstoff erleidet unter der Wirkung des Alkalis die Veränderung, wie sie oben beschrieben wurde. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten vermag ich nicht zu treffen. Schüttelt man die Ätherlösung der Tetramethylbase mit der äquimolekularen Menge einer wäßrigen Ferricyankaliumlösung, die einen Überschuß von Natriumbicarbonat enthält, so krystallisiert alsbald das prachtvoll bronzeglänzende Ferrocyanat der Bindschedlerschen Farbbase aus (Reduktion gibt die Tetramethylbase zurück). — Wesentlich anders ist die Wirkung neutraler Oxydationsmittel auf die in indifferenten Solvenzien gelöste Base. Beim Schütteln ihrer Äther- oder Benzollösung, namentlich mit den beiden erstgenannten Oxyden, fast augenblicklich intensiv kirschrot. Die so entstehende rote Substanz ist das schon früher erwähnte Trimethylindamin:



das sogar auf diesem Wege am vorteilhaftesten dargestellt wird. Es ist ein direktes Oxydationsprodukt der Tetramethylbase und bildet sich nicht etwa über die Phase des Diarylstickstoffes (aus dem das Indamin, wenn auch langsam, durch Oxydation hervorgehen kann). Denn wenn man neben einander die Ätherlösung von Tetramethyldiamino-diphenylamin und von seinem Hydrazin mit Silberoxyd durchschüttelt, so tritt nur im ersten Fall die kirschrote Lösungsfarbe des Indamins sofort auf. Bei dieser demnach direkt verlaufenden Oxydation der Tetramethylbase verhält sich also eine Methylgruppe gleich einem Wasserstoffatom. Wie sich das Chinonimin aus der Trimethylbase unter Herausnahme zweier H-Atome bilden kann, so kann aus der Tetramethylbase Methyl + Wasserstoff aus der gleichen Stellung, wohl als Methylalkohol, herausgenommen werden:



Aber das Indamin bildet nur einen Teil des Reaktionsprodukts. Neben ihm entsteht in reichlicher Menge das Hydrazin. Wenn man eine 5-proz. ätherische Lösung der Tetramethylbase mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der Theorie an Silberoxyd ($\frac{3}{4}$ Mol) unter Zugabe von geglühtem Natriumsulfat 3–4 Stunden lang auf der Maschine schüttelt, so enthält die dunkelrote Lösung so gut wie keine unveränderte Base mehr.

Man stellt dieses in der Weise fest, daß man einige Tropfen auf einem Uhrglas verdunsten läßt, den schmierigen violetten Rückstand mit Gasolin anreibt, abgießt und wieder verdunsten läßt. Noch vorhandene Base gibt sich unter dem Mikroskop sehr leicht durch eine farblose, eisblumenartige Krystallisation zu erkennen.

Es ist unmöglich, das Hydrazin aus der fertig oxydierten Lösung zu isolieren; alle Versuche in dieser Richtung sind fehlgeschlagen. Was in einigen Fällen an Krystallen erhalten wurde, war Trimethylindamin. Durch Einleiten von Stickoxyd erhält man aber in einer Menge von über 60 % der eingesetzten Base ihr Nitrosamin, hervorgegangen aus der Anlagerung von NO an das Radikal des dissoziierten Hydrazins. Da auch das Indamin sehr rasch Stickoxyd anlagert, so entfärbt sich bei dieser Opération die Ätherlösung auf die gelbe Farbe der Nitrosamine. Die Tetramethylbase reagiert, wie ein Kontrollversuch zeigte, mit NO nicht im geringsten. Aus der umgesetzten, durch Evakuieren oder durch Einleiten von Kohlendioxyd von überschüssigem NO befreiten Lösung läßt man den Äther in einer Schale an der Luft verdunsten und erhält so als Rückstand das krystallisierte gelbe Nitrosamin, das zur Entfernung von schmierigen Beimengungen mit Alkohol verrieben, dann abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird es in prachtvoll glänzenden feuergelben Nadeln rein erhalten. Schmelzpunkt bei 155° unter schwachem Aufschäumen, von 148° ab ist die beginnende Zersetzung wahrnehmbar.

0.1386 g Sbst.: 0.3458 g CO_2 , 0.0904 g H_2O . — 0.0944 g Sbst.: 16.5 ccm N (17° , 720 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ON}_4$. Ber. C 67.61, H 7.04, N 19.72.

Gef. » 68.04, » 7.24, » 19.49.

Das Nitrosamin ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, ausgenommen in Benzol und Chloroform. Beim Aufkochen der Xylol-lösung erfährt das reine Präparat nur eine unerhebliche Farbvertiefung, auch läßt sich bei längerem Kochen keine Abspaltung von Stickoxyd mit Jodkaliumstärkepapiernachweisen. (Das später zu beschreibende Additionsprodukt von NO an das Indamin färbt sich dabei unter Abspaltung von NO alsbald tiefrot.) Durch Eintragen in eine Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure wird das

Nitrosamin glatt in Ammoniak und Tetramethyldiamino-diphenylamin zerlegt. Um die Abscheidung des öligen, in Wasser schwer löslichen Zinndoppelsalzes zu vermeiden, gießt man in gekühlte überschüssige Natronlauge, äthert dann aus und identifiziert die Base, wie üblich, durch den Schmelzpunkt.

In diesem Falle wurde außerdem noch das Acetylderivat durch kurzes Erwärmen mit wenig Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade hergestellt. Das mit Wasser ausgeschiedene Produkt schmolz, aus 50-proz. Alkohol in schönen Nadeln umkrystallisiert, wie ein Originalpräparat bei 127°. Der Acetylkörper löst sich noch in verdünnten Säuren, gibt aber mit Oxydationsmitteln in der Kälte keinen Farbstoff mehr, dagegen bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung der Acetylgruppe Bindschedlers Grün.

Das Nitrosamin kann auch aus der Base direkt gewonnen werden, wenn man ihre konzentrierte Eisessiglösung unter Kühlung mit einer gesättigten Nitritlösung in kleinem Überschuß versetzt; die Lösung wird dabei tiefgrün gefärbt. In mineralsaurer Lösung wirkt die salpetrige Säure ausschließlich oxydierend, es entsteht nur der Farbstoff.

Die Beständigkeit des Nitrosamins bedarf vom theoretischen Standpunkt aus noch einer kurzen Erörterung. Es ist in einer der früheren Abhandlungen¹⁾ gezeigt worden, daß die Nitrosamine bei höherer Temperatur allgemein in die beiden Radikale des zweiwertigen Stickstoffs, in NO und N(R)₂, zurückzerfallen, daß also ihre Bildung durch Zusammenlagerung dieser Bestandteile ein umkehrbarer Prozeß ist. Dabei stellte sich als Gesetzmäßigkeit heraus, daß die Festigkeit der Bindung zwischen NO und N(R)₂ proportional ist der Basizität der dem Nitrosamin zugrunde liegenden Base. Das Nitrosamin spaltet im Einklang damit weit langsamer Stickoxyd ab, als z. B. Diphenyl- oder Ditolyl-nitrosamin.

Wir kehren jetzt wieder zu der roten Oxydationslösung der Tetramethylbase zurück.

Nicht nur durch die Reaktion mit Stickoxyd, sondern auch auf dem Weg der Reduktion kann man nachweisen, daß in ihr das Hydrazin enthalten ist. Man braucht sie nur unter Einleiten von Wasserstoff einige Minuten mit Palladiumschwarz umzuschütteln, um sie zu entfärben. Zweckmäßig behandelt man die Reduktionslösung hierauf zur Entfernung der Leukoverbindung von stets vorhandenem Phenolblau im Scheidetrichter mit alkalischer Hydrosulfitlösung, trocknet den Äther mit Chlorcalcium, läßt verdunsten, digeriert den langsam krystallisierenden Rückstand mit wenig Äther und krystallisiert die zurückbleibende Tetramethylbase mehrmals aus Ligroin um.

¹⁾ Wieland und Lecher, A. 392, 159 [1912].

sie ist in diesem Fall, wie immer, wenn sie stark verunreinigt ist, ziemlich schwierig ganz rein zu erhalten. Schmp. 118—119°.

Tetramethyldiamino-diphenylamin wird auch von anderen Oxydations- und Dehydrierungsmitteln, als den erwähnten Metalloxyden, mit großer Leichtigkeit angegriffen. Es schwärzt ammoniakalische Silberlösung sofort. Palladiumschwarz, mit oder ohne Sauerstoff, rötet die farblose Ätherlösung augenblicklich, ebenso merkwürdigerweise auch Chinon. Die Autoxydation, die im Dunkeln wenig hervortritt, wird durch Licht außerordentlich beschleunigt. Im Sonnenlicht erhält man schon in einigen Minuten die tiefrote Färbung des Indamins. Hierbei ist nicht das Hydrazin, ebenso wenig wie bei der Bildung des Indamins durch Oxydation mit Silberoxyd, das Zwischenprodukt. Wenn es primär auftreten würde, so müßte bei der Belichtung einer feuchten Ätherlösung der Tetramethylbase Phenolblau entstehen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern bei einem vergleichenden Versuche unter Anwendung von trockenem und feuchtem Äther war der Farbton der kirschroten Lösungen genau der gleiche. Wasserstoffperoxyd in ätherischer Lösung wirkt auffallend langsam auf die Base ein.

Bei allen Versuchen, die Lösungen des Hydrazins, vermischt mit anderen Stoffen, ergaben, war zwar seine Gegenwart sicher festzustellen, aber über seine Eigenschaften, im besonderen über seinen Dissoziationsgrad, war dabei wenig Positives und Neues zu erfahren. Dies gelang erst mit der Beobachtung, daß durch Pyridin die Oxydationskraft des Silberoxyds ganz außerordentlich gesteigert wird, bis zu dem Maße, daß es möglich wurde, bei sehr tiefen Temperaturen die Umsetzung in sehr kurzer Zeit zu Ende zu führen. Vor der Beschreibung dieses Teils der Arbeit soll die Darstellung des Ausgangsmaterials gegeben werden, wie sie sich auch für größere Mengen als bequem und ausgiebig erwiesen hat.

p-Tetramethyldiamino-diphenylamin

ist zuerst von Bindschedler aus dem nach ihm benannten Farbstoff durch Reduktion auf ziemlich umständliche Weise gewonnen worden¹⁾. Seine Beschreibung der Base ist im allgemeinen richtig, bis auf den geringfügigen Unterschied, daß sie in vollkommen reinem Zustand farblos ist und dann bei 121° (nicht bei 119°) schmilzt. Man gewinnt Farbstoff und aus ihm Leukobase am besten folgendermaßen:

¹⁾ B. 16, 866 [1883].

Bindschedlers Grün. 150 g salzsaures *p*-Nitroso-dimethylanilin werden in 400 ccm Wasser von 60–70° aufgeschlämmt. Die Suspension gibt man portionenweise, abwechselnd mit Zinkstaub in einen 3 l-Rundkolben, in dem sich 1000 ccm 30-proz. Salzsäure befinden. Unter starker Erhitzung geht die Reaktion vor sich, Übersäumen verhindert man durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser. Man sorgt stets für überschüssigen Zinkstaub, von dem etwa 400 g nötig sind. Gegen das Ende der Reaktion muß man noch konzentrierte Salzsäure zugeben, damit die Lösung immer sicher einen Überschuß davon enthält. Dies ist namentlich für die nachfolgende Oxydation wichtig. Die fast farblose Lösung wird zum Schluß heiß vom unverbrauchten Zinkstaub abgesaugt, nach dem Abkühlen löst man 96 g Dimethylanilin in ihr auf und oxydiert die beiden Basen unter Eiskühlung und Turbinieren mit einer konzentrierten Lösung von 83 g Natriumbichromat, die man tropfenweise zugibt, zum Farbstoff zusammen. Sehr bald krystallisiert dieser in glänzenden, grünen Blättchen aus; man saugt nach kurzem Stehen scharf ab und wäscht mit Alkohol und Äther. Ausbeute 220–250 g.

Der Farbstoff, den man auf diese Weise erhält, ist nicht identisch mit dem von Bindschedler beschriebenen. Er ist viel leichter in Wasser löslich, als dieser, auch zeigen die Krystalle nicht den prachtvollen Kupferglanz des Bindschedlerschen Präparats. Aber beim Stehen und besonders beim Reiben scheidet die konzentrierte wäßrige Lösung sehr rasch das schöne, in festem Zustand rote Doppelsalz aus (Chlorbestimmung: ber. 19.86, gef. 19.79). Die Lösungen der beiden Salze besitzen identische Farbe. Es liegt also in dem grünen entweder ein saures Salz oder eine zweite Modifikation des normalen Zinkdoppelsalzes vor.

Zur Reduktion von 200 g Farbstoff stellt man sich in einem Filtrierstutzen von 5 l Inhalt eine Lösung von 200 g Natriumhydrosulfit in 500 ccm 20-proz. Natronlauge und einem Liter Wasser her, der man, um nachher das Zink möglichst in Lösung zu halten, 500 ccm Ammoniak zusetzt. Ohne Kühlung läßt man dazu unter Turbinieren oder kräftigem Rühren die etwa 40° warme, frisch bereitete, gesättigte Lösung des Farbstoffes einfließen, am bequemsten in der Weise, daß man sie durch ein großes Faltenfilter direkt hineinfiltiert. Das schwerer lösliche rote Salz, das sich beim Auflösen des Farbstoffes immer abscheidet, muß bei etwas höherer Temperatur für sich in Lösung gebracht werden. Die Leukobase fällt alsbald in farblosen krystallinen Flocken aus und läßt sich nach Beendigung der Reaktion leicht auf einer Nutsche absaugen. Es ist nötig, den Niederschlag fest zusammen zu pressen und gründlich mit kaltem Wasser zu waschen, da anhaftendes Alkali die Autoxydation der Tetramethylbase stark begünstigt. Schließlich wird auf Tontellern im Vakuum über Schwefelsäure und Stangenkali scharf getrocknet. Das rohe, noch zinkhaltige Präparat wird, fein gepulvert, durch Auskochen mit viel Ligroin umkrystallisiert (Heißwassertrichter!). Man gewinnt so die Base in schönen, glänzenden Blättern, häufig schon ganz farb-

los, immer aber im Zustand ausreichender Reinheit. Es empfiehlt sich, die Ligröinlösungen in Eis abzukühlen und die Laugen zum Schluß auf dem Dampfbad stark zu konzentrieren. Die Ausbeute an umkrystallisierter Base beträgt im Durchschnitt 120 g, das sind über 80 % der Theorie. Der kleine Rest geht dadurch verloren, daß in geringem Betrag der Farbstoff vor der Hydrierung der Alkaliwirkung (Spaltung in Phenolblau und Dimethylamin) anheimfällt. In der Hydrosulfitlauge ist daher zum Schluß dessen Leukoverbindung enthalten.

Tetra-[dimethyl-amino]-tetraphenylhydrazin,
 $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{N} - \text{N}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

5 g der reinen Tetramethylbase werden in 6 ccm Pyridin (I Kahlbaum) unter Erwärmen gelöst; die mit 20 ccm absoluten Äthers verdünnte Lösung kühlt man rasch in einer frischen Kältemischung auf -15° ab, setzt 3 g geglühten Natriumsulfats und 1 g feinpulvrigen Silberoxyds zu und bringt sofort ohne Rücksicht auf auskrystallisierende Base im Kältegemisch auf die Schüttelmaschine. Man bewerkstelligt dies am einfachsten in der Weise, daß man die aus fein zerstoßenem Eis bereitete Kältemischung in eine Pulverflasche einfüllt, die liegend auf die Maschine gespannt wird. In dem Kork, der als Verschuß dient, steckt der Behälter der Reaktionsmischung, ein dickwandiges Reagensglas (Brühl-Glas), das beinahe bis oben voll und mit einem dicht sitzenden Kork verschlossen sein soll. Die Kältemischung muß erneuert werden, wenn ihre Temperatur höher als -12° gestiegen ist. Nach halbstündigem Schütteln setzt man ein weiteres Gramm Silberoxyd, nach einer weiteren halben Stunde noch 1.8 g davon zu und schüttelt noch eine Stunde, im ganzen also 2 Stunden lang. Nach dieser Zeit hat sich die Hauptmenge des Hydrazins aus der tiefvioletten Lösung abgeschieden und wird nun samt den anorganischen Beimengungen auf einer Filterplatte abgesaugt. Man preßt den Niederschlag fest zusammen und wäscht ihn einigemal mit stark vorgekühltem Äther, bis die blaue Mutterlauge (Phenolblau) fast vollständig entfernt und das Präparat nahezu farblos geworden ist. Beim Filtrieren des Hydrazins ist stets darauf zu achten, daß nicht zuviel (feuchte) Luft durch den Niederschlag hindurch gesaugt wird. Man erhält auf die beschriebene Weise das reine Hydrazin in einer Menge von 4 g, das sind 80% der Theorie, allerdings vermischt mit Silber und Natriumsulfat. Für die Ausführung der meisten Reaktionen ist dieses Präparat genügend rein. Um das Hydrazin zu isolieren, krystallisiert man es wie folgt um. Zuerst wird der Niederschlag in 20 ccm kalten absoluten Äthers aufgeschlämmt. Dadurch erreicht man eine weitgehende mechanische Trennung des spezifisch leichteren Hydrazins von den am

Boden bleibenden anorganischen Bestandteilen, von denen man dann unter Nachspülen mit wenig Äther das Hydrazin durch Absaugen fast vollständig abtrennen kann. Der abgesaugte Niederschlag wird jetzt in einem Reagensglas mit 8 ccm Benzol digeriert, in dem sich das Hydrazin, namentlich beim Zerreiben mit einem Glasstab, rasch auflöst. Dann saugt man auf einer kleinen Filterplatte vorsichtig von noch vorhandenem ungelöstem Natriumsulfat und Silber ab, wäscht einige Male mit Äther und setzt schließlich zu dem klaren, aber violett gefärbten Filtrat noch eine Mischung von 10 ccm Äther und 5 ccm Gasolin. Die Lösung, aus der das Hydrazin sofort farblos auskrystallisiert, wird eine halbe Stunde lang gut verschlossen im Kältegemisch gehalten, hierauf abgesaugt und liefert so nach dem Absaugen und Waschen mit Äther das vollkommen reine, farblose Hydrazin in schönen, glitzernden Kryställchen (unter dem Mikroskop kurze Stäbchen). Bei seiner großen Wasserempfindlichkeit färbt sich das Hydrazin allerdings sehr bald leicht blau. Die Ausbeute beträgt 0.7, im besten Fall 1 g. Das ganz reine Präparat, wie es für die Analyse und für die Molekulargewichtsbestimmungen benutzt wurde, schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 74—76° zu einer dunkelroten Flüssigkeit; schon vorher ist eine deutliche Dunkel-färbung zu bemerken.

0.1249 g Sbst.: 0.3447 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₃₂H₄₀N₆. Ber. C 75.59, H 7.87.

Gef. » 75.27, » 7.96.

Die Löslichkeit ist in Benzol, Nitrobenzol und Alkohol, durch den aber die Substanz sehr rasch verändert wird, Pyridin, Chloroform groß, ziemlich groß in Aceton, geringer in Äther, sehr gering in Petroläther. Die Lösungsfarbe des völlig reinen Hydrazins in Benzol, Äther, Aceton, Pyridin ist im ersten Augenblick rein und intensiv gelb, phenolblauhaltige Präparate zeigen einen Stich ins Grüne. Die Lösung in Nitrobenzol ist wie die sehr vieler aromatischer Amine und Hydrazine rot. Die gelben Lösungen nehmen mit oder ohne Ausschluß von Luft beim Stehen eine rote Farbe an, die schon nach einer Stunde deutlich, nach mehreren Stunden intensiv wird. Im Sonnenlicht findet diese Veränderung fast sofort statt, der Diaryl-Stickstoff, der die gelbe Farbe der Hydrazinlösungen verursacht, ist also stark lichtempfindlich. Die rote Substanz ist, wie oben ausgeführt wurde, nichts anderes als das Trimethyl-indamin (Methyl-dimethylaminophenyl-chinondiimin). Es bildet sich sofort, wenn man die Lösungen des Hydrazins kurze Zeit erwärmt.

Auch das feste Hydrazin ist, selbst wenn es vor Licht geschützt im Vakuum aufbewahrt wird, nicht lange Zeit haltbar. Schon nach

24 Stunden sind deutliche Anzeichen der Zersetzung bemerkbar, und nach einigen Tagen sind nur noch geringe Mengen, durch die Wasserprobe nachweisbar, in den Präparaten enthalten. Bei dieser sehr scharfen Probe wird eine kleine Menge in Äther gelöst — in Zersetzung begriffene Präparate lösen sich stets mit dunkler Farbe —, die Ätherlösung verrät ihren Gehalt an Hydrazin durch die Grünfärbung, die sie zugesetztem Wasser beim Durchschütteln erteilt. Eine Spur Alkali bringt augenblickliche intensive Blaufärbung (von Phenolblau) hervor.

Zum Studium der durch Wasser bewirkten Zersetzung wurden 0.3 g Hydrazin, in der nötigen Menge Äther gelöst, 30 Minuten lang auf der Maschine mit Wasser geschüttelt. Die anfängliche Grünfärbung, von der chinoiden Farbbase herrührend, verschwindet bald, und man hat zum Schluß eine intensiv blauviolette Ätherlösung, die neben Phenolblau die äquivalente Menge Tetramethyldiamino-diphenylamin enthält. Nach dem Trocknen der Ätherlösung und Abdunsten des Äthers gewahrt man in der zurückbleibenden Krystallisation mit bloßem Auge nebeneinander die dunkeln, schwach bronzeglänzenden Nadeln des Phenolblaus und die farblosen, farnkrautartigen Aggregate der Tetramethylbase. Zur Trennung behandelt man das Gemisch zweimal nacheinander mit warmem Gasolin, das in der Hauptsache die Base aufnimmt. Der Rückstand wird aus heißem Ligroin umkrystallisiert, am besten in zwei Fraktionen. Die zweite liefert nach dem Erkalten die schönen Krystalle des Phenolblaus mit dem Schmp. 156° und allen charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers ¹⁾ (Reduktion zum Phenol $\text{HO} \cdot \diagdown \diagup \cdot \text{NH} \cdot \diagdown \diagup \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, das, in Alkali gelöst, eine äußerst sauerstoffbegierige Küpe bildet. Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe. Beim Kochen mit Säuren Abspaltung von Chinon).

Wir haben jetzt noch die Isolierung der Tetramethylbase zu behandeln. Sie findet sich, wie erwähnt, in den Gasolinauszügen des ursprünglichen Gemisches, immer noch vermengt mit mitgegangenem Phenolblau. Man scheidet dieses am zweckmäßigsten nach der Reduktion mit Alkali ab, indem man den Inhalt der Gasolinlösungen

¹⁾ Zur Berichtigung der differierenden Angaben in der Literatur sei hier angegeben, daß der Schmelzpunkt des absolut reinen Phenolblaus bei 162° liegt. Am besten gewinnt man die Substanz aus Bindschedlers Grün mit Alkalien (nach Möhlau, B. 16, 2855 [1883]). Durch Umkrystallisieren aus Ligroin, in dem sie auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, wird sie in schönen Krystallen vom angegebenen Schmelzpunkt gewonnen.

nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in wenig verdünnter Salzsäure aufnimmt, mit Zinkstaub entfärbt, in alkalische Hydrosulfidlösung eingießt und die Tetramethylbase ausäthert. Sie zeigte nach der Krystallisation aus Ligroin den Schmp. 119° und besaß die zu erwartenden Eigenschaften.

Außer den beiden so nachgewiesenen Substanzen entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf das Radikal des zweiwertigen Stickstoffs Dimethylamin; es ist im Wasser enthalten und an seinem Geruch, seiner Flüchtigkeit und der starken alkalischen Reaktion gegenüber Curcuma deutlich erkennbar.

Näheres über die Dissoziationsverhältnisse.

Als geeignete Lösungsmittel zur Bestimmung der Molekulargröße und damit des Dissoziationsgrades des neuen Hydrazins kamen nur Benzol und Nitrobenzol in Frage. Phenol und Dimethylanilin reagieren zu rasch damit, Eisessig bildet ein Salz des undissoziierten Hydrazins, und Bromoform erscheint als halogenhaltige Substanz immerhin nicht einwandfrei. Die Präparate von Hydrazin wurden jeweils frisch verwendet, sie blieben nach dem Umkrystallisieren $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang im Vakuum über Schwefelsäure, wurden dann mitsamt der Tara gewogen, weitere 20 Minuten ins Vakuum gebracht, und erwiesen sich so als gewichtskonstant. Zum Überfluß hat man dann nach Entnahme der für die Bestimmung nötigen Substanz noch für den Rest festgestellt, daß er auch nach 15-stündigem Stehen im Vakuum nicht mehr an Gewicht verlor. Als Apparat für die Gefrierpunktsbestimmungen diente der vortreffliche Beckmannsche, mit Glasschliffen und elektrischer Rührung versehene. Die Bestimmungen wurden möglichst rasch ausgeführt, so daß in der Regel nach $\frac{1}{4}$ Stunde übereinstimmende Ablesungen erhalten waren, innerhalb einer Zeit also, in der das Hydrazin in den kalten Lösungen noch keinerlei Zersetzung erfahren haben konnte.

I. Benzol. [Konst. = 50]

- | | | | | | | |
|----|----------|--------|--------|---------|----------------------------|------------------|
| 1) | 0.1293 g | Sbst.: | 15.4 g | Benzol, | $\Delta = 0.088^{\circ}$. | M = 477 . |
| 2) | 0.1327 » | » | 15.6 » | » , » | $= 0.092^{\circ}$. | » = 459 . |
| 3) | 0.1128 » | » | 15.1 » | » , » | $= 0.083^{\circ}$. | » = 450 . |
| 4) | 0.1139 » | » | 16.8 » | » , » | $= 0.075^{\circ}$. | » = 452 . |

Im Mittel ergibt sich daraus eine Molekulargröße von **460**.

Für $C_{32}H_{40}N_6$ (Hydrazin) ber. 508.

» $C_{16}H_{20}N_3$ (Diarylstickstoff) » 254.

Es sind also bei den angewandten Konzentrationen in Benzol etwa 10% des Hydrazins in die freien Radikale dissoziiert.

II. Nitro-benzol. [Konst. = 70]

1) 0.1202 g Subst.: 23.8 g Nitrobenzol, $A = 0.085^\circ$. $M = 416$.

2) 0.1568 » » 22.6 » » , » = 0.115°. » = 422.

Das Mittel von 419 ergibt in Nitro-benzol einen Dissoziationsgrad von 21%.

Die Dissoziation der Tetraarylhydrazine in die Diarylstickstoffe wächst mit steigender Temperatur und ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels, wie dies schon an den früher untersuchten Beispielen beobachtet worden ist. Hier lassen sich diese Erscheinungen besonders schön zeigen. Eine verdünnte Benzollösung vertieft sich bei kurzem Erwärmen sichtlich in ihrer Farbe und geht beim Abkühlen wieder zurück. Ebenso wird eine Lösung beim Abkühlen in Eis deutlich farbschwächer gegenüber einer gleich konzentrierten, bei Zimmertemperatur gehaltenen. Besonders anschaulich ist der Versuch in dem sehr schwach dissoziierenden Ligroin. Löst man einige Milligramm von Hydrazin durch kurzes Erwärmen in ein paar Kubikzentimetern Ligroin, so erhält man eine in der Hitze tiefgelbe Lösung, die beim Abkühlen beinahe ganz farblos wird. Die Zurückdrängung der Dissoziation kann auch durch folgenden Versuch gezeigt werden. Eine verdünnte, ca. 1-prozentige Benzollösung des Hydrazins verteilt man zu gleichen Teilen zu je ca. 1 ccm auf zwei Reagensgläser. Zur einen setzt man 5 ccm Benzol, zur andern 5 ccm Ligroin. Die erste Lösung bleibt intensiv gelb, die zweite wird fast vollkommen entfärbt.

Nach Piccard ¹⁾ gehorchen Lösungen farbloser Stoffe, die in farbige Semimere dissoziieren, dem Beerschen Gesetze nicht. Wenn man von zwei Lösungen der gleichen Konzentration die eine verdünnt, so treten in ihr infolge gesteigerter Dissoziation mehr farbige Moleküle auf, im Colorimeter muß daher, obwohl gleiche Substanzmengen vorhanden sind, die verdünnte Lösung tiefer farbig erscheinen, als die ursprüngliche.

Ich habe gemeinsam mit Carl Müller die Gültigkeit dieses »colorimetrischen Verdünnungsgesetzes« am Tetraanisylhydrazin dargestellt ²⁾ und damit den ersten scharfen physikalischen Beweis für die Dissoziation der Tetraarylhydrazine erbracht. Das neue Hydrazin ist ein besonders geeignetes Material zur einfachen Demonstration dieses Gesetzes. Man braucht nur von einer Benzollösung des Hydrazins gleiche Mengen (je 1—2 ccm) in gleiche, außen mit schwarzem Papier umkleidete Reagensgläser zu bringen, um darzutun, daß von den in der axialen Durchsicht gegen weißes Papier colorimetrisch gleichwertigen

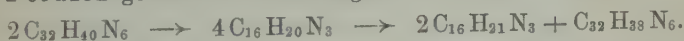
¹⁾ A. 381, 347 [1911].²⁾ A. 401, 233 [1913].

Lösungen die eine beim Verdünnen mit dem doppelten Volumen Benzol außerordentlich stark im besagten Sinne verändert wird.

Da die Geschwindigkeit, mit der die Dissoziation verläuft, eine verhältnismäßig geringe ist, so beweist der folgende Versuch das gleiche. In zwei gleichen Reagensgläsern sind, wie eben, gleiche Mengen (etwa 2 ccm) der Benzollösung enthalten. Die eine verdünnt man mit 6 ccm Benzol. Nach 1—2 Minuten führt man die gleiche Verdünnung unter gleichzeitigem heftigen Schütteln im zweiten Reagensglas aus. Wenn man jetzt die beiden Proben sofort neben einander vergleicht (senkrecht zur Zylinderachse), so bemerkt man ganz deutlich, daß die zweite Lösung anfangs heller ist, nach einigen Sekunden hat auch sie den Ton der ersten angenommen.

Die Reaktionen des Hydrazins.

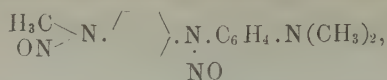
Wie oben ausgeführt wurde, erfährt das Hydrazin in seinen Lösungen eine ziemlich rasche Veränderung. Es ist das Dissoziationsprodukt, der Diarylstickstoff, der davon betroffen wird, denn die Zersetzlichkeit ist proportional dem Grad der Dissoziation. Ätherlösungen enthalten noch nach zwei Tagen geringe Mengen von Hydrazin, nachweisbar durch die Wasserprobe. Benzollösungen sind nach 24 Stunden, solche in Nitrobenzol schon nach 12 Stunden vollkommen zersetzt. Bei der zeitlichen Verfolgung dieser Reaktion im Molekulargewichtbestimmungsapparat kommt man auf dem Weg einer Kurve, die bisher nicht exakt ausgearbeitet worden ist, zu einem Endzustand von der Molekulargröße 300—320. Er entspricht ungefähr der Disproportionierung des Hydrazins in Tetramethylbase und Perazin gemäß der Gleichung



Läßt man die zersetzten Lösungen des Hydrazins verdunsten, so bleibt ein hellgrüner, schmieriger Rückstand, der von den farblosen Krystallen der Tetramethylbase durchsetzt ist. Man isoliert sie durch Auskochen mit Petroläther und stellt ihre Identität nach dem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt und Reaktionen fest. Das Perazin wird durch mehrfaches Umfällen aus Benzol-Alkohol als gelbes Pulver erhalten. Es ist noch nicht näher untersucht; hier sei nur erwähnt, daß seine farblose Lösung in verdünnten Säuren mit Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, Brom, einen blauen Farbstoff gibt. Daß bei der Selbstzersetzung des Hydrazins bzw. des Bi-[dimethylamino]-diphenylstickstoffs auch in geringer Menge das rote Chinon-diminderivat entsteht, ist oben erwähnt worden.

Es ist das Hauptprodukt der Oxydation mit Silberoxyd. Eine frisch bereitete ätherische Hydrazinlösung liefert nach dem Einleiten

von Stickoxyd das reine Tetramethyldiamino-diphenylnitrosamin. Schüttelt man aber 4 Stunden lang mit der 10-fachen Menge Silberoxyd, so gewinnt man mit NO das Bipitrosamin:



das später beschrieben wird. Es ermöglicht den bequemsten Nachweis des Indamins.

In Säuren, schon in verdünnter Essigsäure, löst sich das Hydrazin farblos auf. Daß hierbei keine Spaltung eintritt, daß den Salzen vielmehr das unveränderte Hydrazin zugrunde liegt, beweist das Verhalten der Lösungen gegen Alkalien; sie scheiden sofort Phenolblau aus. Weiterhin wird durch kräftige Reduktion die Tetramethylbase zurückgebildet. Man erhitzt die Lösung in verdünnter Salzsäure solange mit Zinkstaub, bis sich eine Probe mit Alkali nicht mehr blau färbt, hierauf macht man alkalisch, äthert aus und reinigt die Base wie üblich, Schmp. 119°. Beim Erhitzen für sich färbt sich die salzsaure Lösung des Hydrazins blau. Durch Zinnchlorür wird das krystallinische Zinndoppelsalz des Hydrazins ausgefällt; es gibt mit Laugen Phenolblau.

Die Anlagerung von Triphenylmethyl.

Triphenylmethyl-tetramethyldiamino-diphenylamin.



Es ist nicht nötig, zur Darstellung dieses Präparats das umkrySTALLISIERTE Hydrazin zu verwenden, man nimmt direkt den BenzolauSZUG aus dem mit Silber und Natriumsulfat vermischtem Rohprodukt. 15—20 ccm Benzol, möglichst rasch absaugen, mit absolutem Äther nachwaschen. Die Lösung, die etwa 4 g vom Hydrazin enthält, wird in einen Fraktionierkolben von 150 ccm gebracht, der durch eine ziemlich weite, durch Schraubhahn regulierbare Capillare mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung steht. Das Rohr, das später mit der Saugpumpe verbunden wird, ist durch einen eingeschalteten Glashahn verschließbar. Nachdem man den Kolben durch die Capillare mit Kohlendioxyd gefüllt hat, löst man in einem kleinen Fraktionierkolben 4 g frisch bereitetes Hexaphenyläthan über einer kleinen Flamme in 15—20 ccm Benzol auf. Der Kolben steht ebenfalls mit einem Kohlensäure-Kipp in Verbindung, und man kann so bequem die Triphenylmethyllösung in das Reaktionsgefäß, dessen Stopfen man lüftet, eingießen. Nach einigem Stehen haben sich die beiden Radikale mit einander vereinigt, die Lösung ist braungelb geworden. Man destilliert jetzt im Vakuum unter Einleiten von CO₂.

bei etwa 20° das Benzol ab, läßt den Rückstand fest werden, reibt ihn mit Äther an, saugt rasch unter möglichstem Abschluß von Luft ab, löst dann schnell in der nötigen Menge heißen Benzols und versetzt die Lösung mit dem gleichen Volumen heißen Alkohols. Das Additionsprodukt krystallisiert in prächtigen, farblosen, keilförmigen Krystallen aus. Die Ausbeute an Rohprodukt ist bei sorgfältigem Arbeiten fast quantitativ. Die reine Substanz schmilzt bei 157° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, nachdem sie schon von 120° an begonnen hat, sich mehr und mehr rot zu färben.

0.1693 g Subst.: 12.8 ccm N (18°, 719.5 mm).

$C_{35}H_{35}N_3$. Ber. N 8.45. Gef. N 8.44.

Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Äther, Alkohol, unlöslich in Petroläther. Mit verdünnter Salzsäure tritt einen Moment Lösung ein, sofort aber scheidet sich unter Trübung und dann in Flocken Triphenylcarbinol aus (Schmelzpunkt aus Alkohol 162°). Das Filtrat enthält das Chlorhydrat der Tetramethylbase, die mit Soda ausgeschieden und aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Völlig farbloses Präparat vom Schmp. 121°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Additionsprodukt mit der gelben Farbe des Triphenylcarbinols; beim Verdünnen mit Wasser Entfärbung. Die interessanteste Eigenschaft des Körpers ist seine große Veränderlichkeit. Seine Lösungen z. B. in Benzol oder Xylol färben sich beim Erhitzen sofort, beim Stehen in der Kälte innerhalb weniger Stunden intensiv rot. Es ist auch hier das Trimethyl-indamin, das sich bildet. Auch die große Lichtempfindlichkeit treffen wir hier an. Diese Reaktionen zeigen mit aller Deutlichkeit, daß das Additionsprodukt schon bei tiefer Temperatur zum Teil in die Bestandteile dissoziiert ist. Denn das rote Chinondiimin geht aus dem primär auftretenden Bi-[dimethylamino]-diphenylstickstoff hervor. Dies kann man beweisen, indem man die aufgekochte Benzollösung mit Wasser durchschüttelt. Die Wasserprobe des Radikals fällt positiv aus. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß diese bemerkenswerte Zersetzung des Additionsprodukts, beschleunigt durch Licht und durch Wärme, von der Mitwirkung des Luftsauerstoffs völlig unabhängig ist.

Meiner Privatassistentin, Frl. Dr. Paula Sachs, danke ich auch hier für die ausgezeichnete Unterstützung, die sie mir durch ihre eifrige und geschickte Beteiligung an der Untersuchung geleistet hat.

133. Heinrich Wieland: Einige Notizen über Triphenylmethyl.

(Eingegangen am 9. Juni 1915.)

Durch eine kleine Änderung an dem zurzeit wohl zweckmäßigsten Schmidlin¹⁾-Schlenk²⁾schen Darstellungsverfahren für den wichtigen Kohlenwasserstoff wird seine Gewinnung weiterhin vereinfacht. Man verwendet an Stelle von Benzol Ligroin als Lösungsmittel, aus dem das Hexaphenyläthan in der Kälte schön krystallisiert und rein herauskommt. Damit kann man sich bei einer Ausbeute von ca. 70% der Theorie das immerhin umständliche Eindampfen der Lösung sparen.

10 g reines Triphenylchlormethan werden in dem von Schmidlin angegebenen Apparat in einem gewöhnlichen Fraktionierkolben, in 60 ccm über Natrium getrockneten Ligroins (Sdp. 70—90°) mit 20 g Kupferbronze $\frac{3}{4}$ Stunden lang in CO₂-Atmosphäre unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung filtriert man durch ein Soxhlet-Filter in einen Fraktionierkolben von 100 ccm, der wie gewöhnlich vorher mit Kohlensäure gefüllt und nach dem Filtrieren durch einen Schraubhahn vorne verschlossen wird. Unter Kohlendioxyddruck läßt man dann die klare Lösung durch Einstellen des Kolbens in Eis krystallisieren, nach einer halben Stunde ersetzt man zur Erhöhung der Ausbeute das Eis durch ein Kältegemisch. Das Hexaphenyläthan krystallisiert in schönen, schwach gelblich gefärbten Rosetten aus. Wenn es nicht auf ganz besondere Reinheit des Präparates ankommt, was meistens nicht erforderlich ist, filtriert man auf folgende einfache Weise ab. An das seitliche Ansatzrohr des zweiten Fraktionierkolbens setzt man einen zweiten Kohlensäureapparat, der luftgefüllten Raum des Schlauchstückes wird zuvor mit Äther gefüllt. Jetzt hebt man den Stopfen ab und gießt die Ligroinlösung langsam, während seitlich Kohlendioxyd eintritt, aus. Sie wird durch das halbe Volumen absoluten Äthers ersetzt, unter dem man die Krystalle mit einem Kupferdraht loslöst und dann mit einem breiten Glasstab zerdrückt. Dann saugt man die fast farblose Krystallisation auf einer Filterplatte ab, der Trichter wird von einem starken Kohlensäurestrom gespült, der am Kolben angebrachte Kipp ist natürlich auch dauernd in Tätigkeit. Luft darf durch die Substanz nicht durchgesogen werden, man hält sie immer mit wenig Äther überdeckt, in dem Hexaphenyläthan sehr schwer löslich ist. Nachdem man genügend gewaschen, bringt man rasch in einem offenen Stopfenglas ins Vakuum. Das trockne Präparat ist viel weniger luftempfindlich, man kann es ruhig

¹⁾ B. 41, 423 [1908].

²⁾ A. 372, 17 [1910].

kurze Zeit zum Abwägen und Umfüllen an der Atmosphäre lassen. Für alle Versuche muß es jedoch frisch dargestellt verwendet werden. Das Präparat, das man nach der angegebenen einfachen Methode erhält, ist frei von nachweisbaren Mengen Peroxyd, es löst sich klar in kaltem Benzol.

Im organischen Praktikum lasse ich Hexaphenyläthan nach dieser Methode im Anschluß an Triphenylchlormethan darstellen und vor allem mit ihm den grundlegenden Versuch von Schmidlin ausführen. Weiter kann man auf sehr einfache Weise die Erscheinung demonstrieren, daß mit zunehmender Verdünnung auch die Dissoziation des farblosen Hexaphenyläthans in gelbes Triphenylmethyl zunimmt (Piccards »colorimetrisches Verdünnungsgesetz«¹⁾). Man löst in einem Reagensglas, in das man Kohlensäure einleitet, einige Körnchen Hexaphenyläthan unter Zerreiben mit einem Glasstab in 2—3 ccm Benzol vollständig auf. Verdünnt man nun die bekannte gelbe Lösung mit 8—10 ccm Benzol, so wird sie, senkrecht zur Achse des Glases betrachtet, fast völlig entfärbt; sie gehorcht anfangs dem Beerschen Gesetz, büßt also ihre Farbe proportional der Konzentrationsverminderung ein. Aber schon nach einigen Sekunden vertieft sich die Farbe zu einem lebhaften Gelb. Es stellt sich jetzt das Dissoziationsgleichgewicht in der verdünnten Lösung ein, das die Vermehrung der gelben Triphenylmethyl-Moleküle auf Kosten des farblosen Hexaphenyläthans fordert. Da dessen Dissoziation, wie schon der Schmidlinsche Fundamentalversuch zeigt, verhältnismäßig recht langsam verläuft, so kann man mit Hilfe der geringen Geschwindigkeit Beersches wie Piccardsches Gesetz im gleichen Versuch sehr leicht anschaulich machen. Die parallele Anordnung, wie sie für einen analogen Fall in der vorstehenden Abhandlung (S. 1093) beschrieben ist, empfiehlt sich auch hier.

Schließlich kann man noch die Abhängigkeit der Dissoziation von der Art des Lösungsmittels in derselben Weise (S. 1092) durch Verdünnen zweier gleich konzentrierter Benzollösungen, einmal mit Benzol, das andre Mal mit Ligroin zeigen. Dabei muß man aber gleiche Substanzmengen auf einer feinen Handwage abwägen und während des Versuches für strengen Luftausschluß Sorge tragen.

¹⁾ A. 381, 347 [1911].

**134. Heinrich Wieland: Zur Frage nach dem intermediären Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen.
Der Zerfall aromatischer Hydrazoverbindungen.**

[Aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. Juni 1915.)

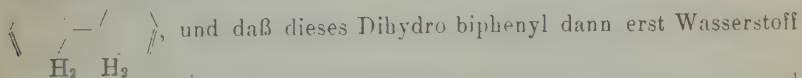
Die Fortschritte, die in den letzten zehn Jahren, ausgehend von der Entdeckung des Triphenylmethyls durch Gomberg, auf dem Gebiet der organischen Radikale gemacht worden sind, haben, abgesehen von der Bereicherung unserer Systematik, eine wichtige Bedeutung für die theoretische Betrachtung chemischer Prozesse, für die Frage nach dem Reaktionsmechanismus gewonnen. Der Radikalbegriff, so wie er in der ersten Zeit der Entwicklung von Berzelius in die organische Chemie eingeführt wurde, schien anfangs das zu umfassen, was wir jetzt durch diese Bezeichnung decken, ungesättigte Komplexe von atomartiger Natur, wie das Cyan und das Kakodyl, die man vor der Erkenntnis ihrer Molekulargröße als die isolierten Bestandteile der Cyan- und Kakodylverbindungen ansah. Das Weiterschreiten von Theorie und Experimentierkunst räumte mit diesen Vorstellungen auf, der Begriff »Radikal« wurde ein rein formaler, man gab ihn bestimmten Stammgruppen, wie Methyl, Benzoyl, Carboxyl, Kakodyl, die bei Umsetzungen einer Verbindung unverändert blieben. Ob dabei die freie Existenz dieser Gruppen für möglich gehalten wurde oder nicht, das war für die allgemeine Anwendung des Begriffes belanglos. So hat bekanntlich bei den grundlegenden Arbeiten von Liebig und Wöhler über das »Radikal Benzoyl« das freie Radikal selbst gar keine Rolle gespielt.

Jetzt, wo die anorganischen Radikale NO und NO₂ eine Reihe organischer Nachfolger gefunden haben, muß der Begriff auf die freien ungesättigten Komplexe von atomartigem Charakter und von abnormaler Valenzzahl beschränkt werden. Triphenylmethyl und der in der vorletzten Abhandlung beschriebene Diarylstickstoff sind charakteristische Radikale. Wir können noch den Zusatz machen, daß Radikale — ebenso wie Atome — keine elektrische Ladung besitzen. Die Ionen $\text{O}=\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$ und $\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_4$ sind eben wegen ihrer Ladung keine Radikale. Der Unterschied wird besonders deutlich bei NO₂. Das Radikal ist das Stickstoffdioxid. Eigens angestellte Versuche, z. T. in Gemeinschaft mit C. Reisenegger ¹⁾, haben gezeigt, daß Stickstoffdioxid weder im

¹⁾ Siehe dessen Dissertation, München 1913.

Gaszustand, noch in indifferenten Lösungsmitteln gelöst, auch nur die geringste elektrische Leitfähigkeit besitzt. Das (farblose) Ion $\bar{\text{NO}}_2$ oder $\bar{\text{ONO}}$ ist dagegen in den Lösungen der salpetrigsauren Salze enthalten.

Auch bei einem weiteren Ausbau unserer Methodik werden sich nur in besonders begünstigten Fällen freie Radikale isolieren lassen. Der Drang zur Polymerisation, begründet in dem großen Energiegehalt der Radikale, stellt sich als unüberwindliches Hindernis in den Weg. Trotzdem wird man bei zahlreichen Reaktionen, gleichwie bei denen, die zur Isolierung der bekannten Radikale geführt haben, mit ihrem vorübergehenden Auftreten zu rechnen haben. Es wird das Ziel der weiteren Forschung auf dem vorliegenden Gebiet sein, auch die Rolle nicht stabiler Radikale im Verlauf chemischer Reaktionen festzustellen. Außer der überwiegenden Zahl von chemischen Prozessen, die wir mehr und mehr ihrem Wesen nach als Additionsreaktionen erkennen, bei denen daher freie Radikale wohl nicht in Frage kommen, bilden eine Reihe wichtiger und viel untersuchter Spaltungen und Umlagerungen den Gegenstand des aufgeworfenen Problems. Die sichere Entscheidung darüber, ob bei derartigen Reaktionen die Phase der freien Radikale überschritten wird oder nicht, ist zumeist nicht leicht zu bringen. Jeder einzelne Fall erfordert besondere Methoden, die zurzeit noch fast vollständig fehlen. Vor allem ist davor zu warnen, daß von vornherein, ohne scharfen Beweis, überall intermediär auftretende Radikale angenommen werden, wo die Formulierung einer Reaktion darauf hinzuweisen scheint. Nehmen wir zwei einfache Beispiele, die pyrogene Zersetzung des Benzols zu Diphenyl und Wasserstoff, und die Synthese des Äthans aus der Einwirkung von Natrium auf Brommethan (Würtzsche Synthese), so könnte man es auf den ersten Anblick für durchaus sicher halten, daß die beiden Kohlenwasserstoffe aus der Polymerisation der primär gebildeten Radikale Phenyl und Methyl hervorgehen. Neben dieser zweifellos wahrscheinlichen Auffassung gibt es aber auch noch andre Möglichkeiten, die zum mindesten auszuschließen wären. So z. B. die, daß anfangs zwei Moleküle Benzol sich unter Addition polymerisieren zu



abspaltet. Für die Würtzsche Reaktion ist es sogar durchaus plausibel, daß sie über eine sehr reaktionsfähige, komplexe Natriumverbindung führt¹⁾, ebenfalls ohne Zwischenbildung des Radikals Methyl.

¹⁾ Vergl. dazu auch Acree, Am. 29, 588 [1903].

Diese beiden Beispiele sollen nur zeigen, daß man bei der Interpretation von Reaktionsvorgängen mit der Annahme von Radikalen vorsichtig verfahren muß.

Einige wohlbekannte Isomerisationen in der aromatischen Reihe gehören auch hierher. Es sind dies die Benzidin-Umlagerung und von den mit ihr verwandten Reaktionen die Umlagerung der Diarylnitrosamine zu den *p*-Nitroso-diarylaminen:



Für beide habe ich exakt ausschließen können, daß sie auf eine Dissoziation in die Radikale $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ zurückzuführen sind.

Denn aus Tetraphenylhydrazin, das der Benzidin-Umlagerung gerade so wie Hydrazobenzol fähig ist, entsteht gerade dann, wenn es in die Radikale $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ dissoziiert ist, kein Diphenylbenzidin, und auch *p*-Nitrosodiphenylamin wird nicht gebildet, wenn die Radikale NO und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ zusammentreffen.

Um so befremdlicher kam es mir daher vor, daß als Resultat einer Experimentaluntersuchung von Stieglitz und Curme¹⁾, die der zweite der genannten Chemiker ausführlich fortgesetzt hat²⁾, bei einer anderen Reaktion des Hydrazobenzols intermediär ein freies Radikal auftreten sollte. Es handelt sich um die schon von A. W. v. Hofmann entdeckte Zersetzung, die Hydrazobenzol beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt erfährt. Dabei entstehen in glatter Reaktion neben einander Azobenzol und Anilin, gemäß der Gleichung:

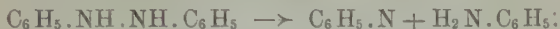


Man hat bisher wohl allgemein diesen Vorgang derart gedeutet, daß dabei ein Mol. Hydrazobenzol Wasserstoff abspalte und daß dieser atomare und daher aktive Wasserstoff ein zweites Mol. in zwei Moleküle Anilin zerlege. Da ich vor einigen Jahren zeigen konnte³⁾, daß die katalytische Mitwirkung von Palladiumschwarz die Reaktion schon bei Zimmertemperatur vor sich gehen läßt, wobei gleichzeitig ein Teil des abgespaltenen Wasserstoffs auf dem Metall gefunden wird, so schien ein Zweifel an jener Auslegung der Reaktion so gut wie ausgeschlossen. Dies um so mehr, als ja auch die gleichartige Zersetzung des Phenylhydrazins (zu Phenylidiimin, d. h. Benzol und Stickstoff, Anilin und Ammoniak) und des Hydrazins selbst (in Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak⁴⁾) kaum anders gedeutet werden kann.

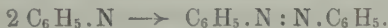
¹⁾ B. **46**, 911 [1913]. ²⁾ Am. **35**, II, 1143 [1913].

³⁾ B. **45**, 492 [1912]. ⁴⁾ Tanatar, Ph. Ch. **41**, 37 [1902].

Stieglitz und Curme glauben indessen auf Grund umfangreicher kinetischer Versuche den Beweis erbracht zu haben, daß der Reaktionsmechanismus ein anderer sei. Bei der Selbstzersetzung des Hydrazobenzols soll vorübergehend ein freies Radikal mit einwertigem Stickstoff auftreten durch eine Dissoziation, die gleichzeitig das Anilin liefert:

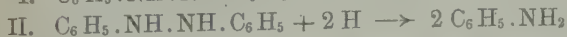
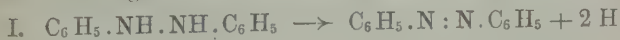


Aus dem Radikal $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}$ soll durch Polymerisation das Azobenzol hervorgehen:



Wenn ich mich nach dem Erscheinen der ersten Arbeit der beiden amerikanischen Autoren wieder experimentell mit dem strittigen Thema beschäftigt habe, so geschah es nicht allein, um die von mir vertretene Auffassung zu retten, sondern hauptsächlich auch, um den Widerspruch aufzuklären, den die Theorie von Stieglitz und Curme in das von mir in den letzten Jahren auf dem Gebiet der aromatischen Hydrazine gesammelte Material brachte. Nach den hierbei gemachten Erfahrungen war nämlich eine Radikaldissoziation bei dem nur zweifach phenylsubstituierten Hydrazin (Hydrazobenzol) ausgeschlossen.

Stieglitz und Curme haben durch Messung des zeitlichen Verlaufes der Hydrazobenzol-Zersetzung Werte erhalten, die, in die logarithmische Gleichung, wie sie für monomolekulare Reaktionen gilt, eingesetzt, zu einer brauchbaren Geschwindigkeitskonstante führten; von der Konzentration ist die Konstante unabhängig. Die Reaktion ist demnach zweifellos eine solche erster Ordnung. Nach Ansicht der Autoren ist damit der Beweis für ihre Theorie erbracht. Das, was gemessen wird, ist die monomolekulare Reaktion der Spaltung in Anilin und das Radikal $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}$; dessen Polymerisation vollzieht sich mit unmeßbar großer Geschwindigkeit. Ich kann mich nun aber durchaus nicht der Meinung von Stieglitz und Curme anschließen, daß durch diesen kinetischen Befund, in dessen Richtigkeit ich keinerlei Zweifel setze, der von mir vertretenen Auffassung der Boden entzogen sei. Es ist gar nicht einzusehen, warum für die beiden Stadien:



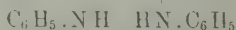
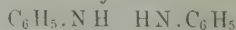
nicht die gleiche Betrachtungsweise gelten soll. Reaktion I verläuft langsam, wird also von der Messung betroffen, die Reaktion II dagegen besitzt eine so große Geschwindigkeit, daß sie bei der Messung aus dem Spiel bleibt. Daß bei einer Reaktionstemperatur von 140° kein freier Wasserstoff entsteht, daß er, atomar abgespalten, vielmehr vollständig für die Reaktion II verbraucht wird, finde ich, im Gegen-

satz zu Stieglitz, keineswegs verwunderlich. Zudem habe ich bei der erwähnten katalytischen Beeinflussung durch Palladium, durch die vorwiegend Reaktion I beschleunigt wird, bei tiefer Temperatur ja Wasserstoff erhalten. Ich komme damit zu dem Standpunkt, daß die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen ebenso gut für die eine, wie für die andere Auffassung verwertet werden können ¹⁾ und darum ungeeignet sind, eine Entscheidung zu bringen.

Dagegen enthält die folgende Betrachtung die Möglichkeit einer Lösung mit Hilfe rein chemischer Mittel. Unterwirft man an Stelle des Hydrazobenzols einen nicht symmetrisch substituierten Hydrazokörper, wie Methylhydrazobenzol, Methoxyhydrazobenzol oder dergl. der Selbstersetzung, so ergeben sich für die Stieglitz-Curmesche Theorie wesentlich geänderte, kompliziertere Verhältnisse als bisher. Bezeichnen wir der Kürze halber die beiden ungleichartigen Benzolkerne mit A und B, so kann aus dem Molekül ANH.NHB sowohl die Base ANH₂ wie BNH₂ entstehen; welche von beiden begünstigt ist, das wird von der Natur der Benzolkerne A und B abhängen, jedenfalls wird man voraussetzen müssen, daß dieser Einfluß im allgemeinen ein verschiedener ist, daß also die beiden Basen nicht in äquimolekularem Verhältnisse auftreten werden, wie dies die von mir vertretene Hydrierungstheorie verlangt. Wenn daher in mehreren Fällen bewiesen werden kann, daß unsymmetrische Hydrazobenzole die beiden Amine in einem von dem äquimolekularen abweichenden Verhältnisse produzieren, so besteht die Theorie von Stieglitz und Curme zu Recht, der Nachweis ihres stets äquimolekularen Auftretens entscheidet zugunsten der anderen.

Diese Beweisführung findet eine wichtige Stütze in der Kontrolle, die sich aus der Zusammensetzung des anderen Reaktionsproduktes, des Azokörpers, ergibt. Nach Stieglitz und Curme müssen die Basen A.NH₂ und B.NH₂ begleitet sein von den Radikalen BN und AN, aus denen durch Polymerisation die Azokörper entstehen. In welcher Weise findet nun diese Polymerisation statt? Zweifellos wird man annehmen, daß gleichzeitig und nebeneinander die Azokörper A.N:N.A, B.N:N.B und A.N:N.B sich bilden können. Nach der ent-

¹⁾ Ausgeschlossen wird durch sie eine andere Vorstellung, die man sich von dem Mechanismus der Reaktion machen könnte, daß nämlich ein Mol. Hydrazobenzol ein zweites direkt hydriert. Die Gleichung



drückt unter allen Umständen eine Reaktion zweiter Ordnung aus.

gegenstehenden Theorie ist nur der gemischte Azokörper A.N:N.B möglich. Seine Bildung aus einem Gemisch von Radikalen dürfte zum mindesten nicht begünstigt sein. Der Schluß aus dieser Überlegung ist der gleiche, wie er oben für die Amine gezogen wurde: Treten bei der Zersetzung asymmetrischer Hydrazobenzole neben dem gemischten Azokörper noch symmetrische auf, so ist damit die Radikaltheorie bewiesen, findet man dagegen ausschließlich den gemischten Azokörper, so ist sie widerlegt.

Curme hat die Gesichtspunkte, die hier zur Sprache kamen, in seiner Arbeit wenigstens zum Teil schon berücksichtigt. Er hat neben Hydrazobenzol und -toluol auch *p*-Methyl-hydrazobenzol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in seine Untersuchung hineinbezogen und findet mittels einer analytischen Methode, von der noch die Rede sein wird, daß die beiden Basen, Anilin und Toluidin, nicht im äquimolekularen Verhältnisse auftreten, daß vielmehr Anilin zu ca. 32%, Toluidin aber zu 68% gebildet werde. Mit dem oder den Azokörpern beschäftigt sich Curme nicht, er hebt auffallenderweise auch nicht hervor, daß durch den eben erwähnten quantitativen Befund die von ihm vertretene Theorie auch auf chemischem Wege bewiesen sei.

Es wird im Folgenden dargetan werden, daß Curmes Angaben über die Ausbeute an den beiden Aminen auf einem experimentellen Irrtum beruhen; weiter hat die eingehende Bearbeitung von drei gemischten Hydrazokörpern mit aller Bestimmtheit erwiesen, daß keinerlei Anhaltspunkte aufzufinden waren, die der Hypothese von Stieglitz und Curme recht gegeben hätten, daß vielmehr alles dafür spricht, daß die Selbstzersetzung der aromatischen Hydrazoverbindungen dem von mir für wahrscheinlich erachteten Reaktionsmechanismus unterworfen ist. Die experimentellen Belege dafür haben sich aus der gründlichen Untersuchung der beiden Reaktionsprodukte, der Basen, wie des Azokörpers ergeben.

Experimenteller Teil.

Die Selbstzersetzung der Hydrazoverbindungen wurde unter den gleichen Bedingungen vorgenommen, unter denen auch Stieglitz und Curme gearbeitet haben, durch längeres Erhitzen in sorgfältig gereinigtem Alkohol im Einschlußrohr. Da die kinetische Seite der Reaktion hier außerhalb des Interesses stand, und da es sich nur um die genaue Untersuchung des Azokörpers und um das quantitative Verhältnis der beiden primären Aminbasen handelte, wurde so lange erhitzt, bis die Hauptmenge des Hydrazokörpers sicher der Umsetzung

verfallen war. Es hat sich gezeigt, daß in allen Fällen in mehr oder weniger hohem Betrage neben der Hauptreaktion, der intermolekularen Spaltung, eine Umlagerung von wahrscheinlich semidinartiger Natur einhergeht. Darauf hat, wie mir scheint, Curme nicht genügend Rücksicht genommen.

I. *p*-Methyl-hydrazobenzol, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.CH_3$.

0.708 g der farblosen, völlig reinen Verbindung wurden in 20 ccm Alkohol 12 Stunden lang auf 132° erhitzt. Dann wurde der Inhalt des Rohrs im Meßkolben mit Alkohol auf 50 ccm aufgefüllt, davon entnahm man mit der Pipette bestimmte Mengen zur weiteren Verarbeitung. Zuerst wurde nach dem Vorgang von Curme noch vorhandener Hydrazokörper mit alkoholischer Jodlösung zum Azokörper oxydiert¹⁾, dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert, und Jod und alle Azoverbindung mit Wasserdampf übergetrieben. Hierauf machte man alkalisch und trieb die Basen vollständig ab; sie wurden in Salzsäure aufgefangen. Im Destillationskolben blieben dabei immer, auch wenn unter Zugabe von Anilin oder Ammoniumcarbonat gearbeitet worden war, geringe Mengen eines harzigen, isonitrilartig riechenden Rückstandes. Die salzsauren Destillate — durchschnittlich 500 ccm — wurden in einer Krystallisierschale unter Zugabe von 20 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad nahezu zur Trockne verdampft, dann setzte man durch starke Lauge unter Kühlung die Basen in Freiheit, schüttelte viermal mit je 5 ccm Äther aus, trocknete die Ätherlösung mit Kaliumcarbonat und fällte dann mit ätherischer Oxalsäure die Basen in Form ihrer sauren Oxalate aus. Die Oxalate wurden entweder nach scharfem Trocknen im Vakuum gewogen, oder der Basengehalt wurde sofort durch Titration mit N_{10} -Kalilauge bestimmt. Dann wurde der Bromtiter des Oxalatgemisches bestimmt nach der sehr brauchbaren Methode, die Curme für diesen Zweck ausgearbeitet hat. Sie beruht darauf, daß bei 0° *p*-Toluidin in saurer Lösung genau 4 Atome Brom verbraucht, Anilin dagegen 6. Man braucht daher nur einen kleinen Überschuß von titrierter Bromlösung zuzugeben und mit Thiosulfat zurückzutitrieren, um die Bromzahl eines Gemisches von Anilin und Toluidin und damit dessen Gehalt an jeder der Basen festzustellen. Besteht das Gemisch aus äquimolekularen Mengen der beiden Basen, so muß die Bromzahl gleich 5 sein, eine über die

¹⁾ Wobei auch bei Anwendung von Anilin und Ammoniumcarbonat — zur Vermeidung von Umlagerungen durch den entstehenden Jodwasserstoff — stets dunkle Färbungen auftreten, beweisend für schon in der Reaktionslösung vorhandenes Semidin.

Fehlergrenzen der ganzen Prozedur hinausgehende Abweichung nach oben oder unten würde für ein Überwiegen von Anilin oder Toluidin sprechen. Die folgenden Versuche werden zeigen, daß die Bromzahl der untersuchten Basengemeinde in der Nähe von 5 liegt, die Fehler machen nur 2—3% aus.

Der erwähnte irrtümliche Befund von Curme rührt meiner Meinung nach davon her, daß Curme das Nebenprodukt, das durch Umlagerung entsteht, nicht berücksichtigt hat. Er hat in seinen Lösungen durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung den Grad des Umsatzes bestimmt und hat dann einfach angenommen, daß dem gefundenen Jodverbrauch die äquivalente Basenmenge als Differenz entsprechen müsse, wobei nicht berücksichtigt wurde, daß nebenbei aus dem Hydrazokörper auch das Semidin entstanden ist. Um den Betrag des Semidins ist daher der Anfall an den Basen vermindert, und wenn Curme diese geringere Quantität der Basen mit Brom titriert, so kommt er naturgemäß zu einem Bromverbrauch, der ihn für seine Rechnung zu einer zu kleinen Bromzahl führt und damit zu dem faktisch unrichtigen Schluß, daß bei der Selbstzersehung des Methylhydrazobenzols 68% Toluidin und 32% Anilin entstünden.

Zur Erzielung exakter Resultate war es daher vor allem notwendig, vor der Titration die absolute Menge der entstandenen Basen zu kennen. Hierfür hat sich ihre Fällung mit Oxalsäure als sehr geeignetes Hilfsmittel erwiesen.

Kontrolle der benutzten Methode. 0.4127 g Anilin und 0.2966 g *p*-Toluidin wurden in 50 ccm absoluten Äthers gelöst. Von der Lösung wurden je 5 ccm mit 20 ccm Äther verdünnt und mit 10 ccm wasserfreier ätherischer Oxalsäure $\frac{1.724}{10} n$ gefällt. Nach zweistündigem Stehen wurde vorsichtig abgesaugt und dreimal mit wenig Äther gewaschen. Das Gemisch der Oxalate wurde bei diesen Versuchen zur Konstanz getrocknet und außerdem noch mit $\frac{n}{10}$ -Lauge titriert.

1. 0.1233 g Oxalat verbrauchten 12.58 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH, entsprechend 87.2% von der berechneten Oxalatmenge. Nach dem Ansäuern wurden 32.48 ccm $\frac{n}{10}$ -Bromlösung aufgenommen, während sich 32.81 ccm berechnen.

2. 0.118 g Oxalat verbrauchten 12.1 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH — 84%. Bromverbrauch 31.0 ccm, berechnet 31.64.

Die Versuche zeigen, daß ein kleiner Teil der Oxalate im Äther gelöst bleibt, daß aber die Löslichkeit von Anilin- und Toluidinoxalat annähernd die gleiche ist; das Salz des Anilins ist um ein Geringes löslicher, daher die etwas zu niedrig gefundene Bromzahl.

Anwendung. Von der oben erhaltenen Reaktionslösung gaben 15 ccm, wie beschrieben auf die Basen verarbeitet ein Oxalatgemisch vom Titer 13.92 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH — das nur kurz im Vakuum ge-

trocknete Salz wog 0.1434 g —. Bromverbrauch 34.0 ccm, für äquimolekulare Mengen Anilin und Toluidin mit der Bromzahl 5, berechnet 34.8 ccm.

Bei einem Parallelversuch wurden 0.80 g der Hydrazoverbindung in gleicher Weise umgesetzt. Je 15 ccm der auf 50 aufgefüllten Lösung lieferten ein Oxalatgemisch

	a	b	c
mit dem Alkalititer . . .	16.35	14.67	21.3 ccm ⁿ / ₁₀
Gewicht (nicht scharf getr.)	0.1652 g	0.150 g	0.2187 g
Bromverbrauch in ccm . .	39.77	35.92	52.26
	(ber. 40.85)	(ber. 36.65)	(ber. 53.25)

Unter c sind die Resultate eines dritten Ansatzes angegeben, bei dem 1.35 g Hydrazokörper 9 Stunden auf 143° erhitzt worden waren. Die Aufarbeitung war wie oben, 10 ccm wurden zur Basenbestimmung verwendet.

Der Azokörper. Nach der von mir vertretenen Theorie kann bei der Zersetzung des Methyl-hydrazobenzols nur der ihm entsprechende gemischte Azokörper auftreten, nicht aber daneben Azobenzol oder Azotoluol. Die besprochenen Befunde mit den Basen machen dies zwar an sich schon unwahrscheinlich, zur Sicherstellung der Verhältnisse wurde aber trotzdem dem Azokörper — Curme spricht von »den Azokörpern« — noch besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Eine Trennung von Azobenzol und Methyl-azobenzol ist bei der Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften ausgeschlossen, auch die Verbrennungsanalyse läßt geringe Mengen Azobenzol im Gemisch nicht erkennen, ebensowenig die Reduktion und Umlagerung zu Benzidin. Dagegen gibt die Untersuchung der Schmelzpunkte ein ganz einwandfreies Ergebnis. Es wurde wie folgt verfahren. Die Wasserdampfdestillate, die den Azokörper enthalten, werden mit einigen Tropfen Bisulfitlauge vom Jod befreit und die hellbraungelben Blättchen der Azoverbindung abgesaugt und getrocknet.

Der Schmelzpunkt liegt bei 69.5°, nachdem die Substanz bei 67° weich geworden ist. Wiederholt man mit diesem ersten Produkt die Wasserdampf-Destillation, so wird der Schmelzpunkt scharf bei 70°¹⁾ gefunden, geradeso wie bei einem aus Alkohol umkrystallisierten Vergleichspräparat. Das gleiche Resultat wurde bei den drei oben beschriebenen Ansätzen erhalten.

Azobenzol verändert schon in geringer Beimischung den Schmelzpunkt sehr erheblich. 0.1 g Methyl-azobenzol und 0.024 g Azobenzol wurden mit Dampf destilliert. Schmp. 55°, Sinterung bei 45°.

¹⁾ B. 35, 1427 [1902]. Bamberger gibt 69.5—70.5° an.

0.1 g Methyl-azobenzol und 0.01 g Azobenzol, ebenso behandelt. Schmp. 64°, Sintern bei 54°.

Das gleiche Resultat wurde mit dem bei der Reaktion erhaltenen Azokörper im Gemisch mit Azobenzol erhalten.

Eine Beimischung von Azobenzol erkennt man auch sehr deutlich an der Farbe des überdestillierten Wassers. Azobenzol ist etwas mehr in Wasser löslich; und wenn man das filtrierte Destillat von der Reaktion mit dem der azobenzolhaltigen Mischung (10 %), die beide 24 Stunden lang gestanden haben, vergleicht, so bemerkt man sofort die auffallend gelbe Farbe des zweiten Destillats gegenüber der fast völligen Farblosigkeit des ersten. (Besonders deutlich beim Ausschütteln gleicher Volumen mit gleich viel Äther.)

Der bei der Reaktion gebildete Azokörper ist also frei von Azobenzol.

p-Azotoluol, das viel schwerer mit Wasserdampf übergeht und an seinem hohen Schmelzpunkt (143°) leicht erkannt werden kann, wurde unter den Produkten der Reaktion ebenfalls nicht gefunden.

II. *p*-Methoxy-*p*-methyl-hydrazobenzol,



(Unter Beteiligung von A. Reverdy und B. Heinemann.)

Azo- und Hydrazoverbindung sind noch nicht beschrieben, aber leicht nach den üblichen Methoden darstellbar.

6 g *p*-Nitroso-toluol¹⁾ und 6 g *p*-Anisidin werden in 25 ccm Alkohol unter Zugabe von 3 ccm Eisessig 30 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten kommt der Azokörper als orangegelbes, krystallinisches Pulver heraus. Er wird aus Alkohol umkrystallisiert. Beim langsamen Erkalten nicht zu konzentrierter Lösungen prächtige, glänzende Prismen, die gitterförmig zusammengefügt sind. Schmp. 110—111°, nachdem, wie bei vielen Azokörpern, schon vorher bei 104° die Erweichung begonnen hat.

0.1321 g Subst.: 14.8 ccm N (17°, 718 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.27.

Der Azokörper ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, mit Wasserdampf ist er, wenn auch langsam, flüchtig (etwa 0.1 g mit 1 l).

Zur Reduktion der Azoverbindungen eignet sich in allen Fällen, die ich geprüft habe, Zinkstaub und Ammoniak viel besser, als Zinkstaub und Lauge; man erhält schon nach kurzem Aufkochen ganz farblose Lösungen und daraus in ausgezeichneter Ausbeute die reinen Hydrazokörper.

¹⁾ Vergl. Fußnote 3 S. 1100.

Hier werden 5 g der Azoverbindung in 30 ccm Alkohol mit 8 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak und einem Überschuß an Zinkstaub einige Minuten gekocht, die entfärbte Lösung wird vom Zinkstaub abgesaugt, sofort gekühlt, und nach einigem Stehen kann man die reichliche Krystallisation der reinen Hydrazoverbindung absaugen; man wäscht mit kaltem 70-proz. Alkohol. Glitzernde, farblose Nadeln vom Schmp. 95°; von 85° an färbt sich die sinternde Substanz gelb. Die Schmelzpunkterscheinungen ändern sich nach vorsichtigem Umkrystallisieren des Körpers aus Alkohol nicht.

0.1342 g Sbst.: 0.3625 g CO₂, 0.0878 g H₂O.

C₁₄H₁₆ON₂. Ber. C 73.69, H 7.02.

Gef. » 73.67, » 7.32.

Die Verbindung färbt sich an der Luft bald gelb, sie ist, fest wie gelöst, stark lichtempfindlich. Die Autoxydation wird durch Säuren merklich beschleunigt. So löst sich die farblose Hydrazoverbindung in Eisessig mit gelber Farbe. Gibt man zu ihrer wäßrigen Suspension einige Tropfen verdünnter Salzsäure, so tritt sofort eine tief rotviolette Färbung auf (Autoxydation des durch Umlagerung entstandenen Semidins).

Selbstzersetzung. 3.85 g wurden in 30 ccm reinen, absoluten Alkohols 12½ Stunden auf 144° erhitzt. Unter diesen Bedingungen ist der Hydrazokörper so gut wie vollständig umgesetzt. Nach dem Erkalten waren 0.933 g Azokörper auskrystallisiert, das sind beinahe 50 % der überhaupt möglichen Menge. Nach dem Waschen mit Alkohol war der Schmelzpunkt der des reinen Präparats, wie er oben angegeben ist. Die Gesamtlösung wurde auf 100 ccm aufgefüllt, davon wurden 25 ccm mit Wasserdampf destilliert, das Destillat wurde in 25 ccm konzentrierter Salzsäure aufgefangen¹⁾. Mit etwa 1½ l Wasser waren 0.15 g Azoverbindung übergegangen; es wurde jetzt die Vorlage gewechselt, und die Fortsetzung der Destillation bis zur Erschöpfung lieferte noch 0.02 g davon. Außer dem gemischten Azokörper mußte hier mit dem Auftreten von *p*-Azotoluol und *p*-Azoanisol — im Sinne der gegnerischen Auffassung — gerechnet werden. Beide sind wesentlich schwerer mit Wasserdampf flüchtig als jener. Wie Versuche zeigten, schmilzt ein mit Wasserdampf destilliertes Gemisch von *p*-Methoxy-methyl azobenzol mit 10 % Azoanisol höher als der Hauptbestandteil, nämlich bei etwa 117° nach einer über 20 Grade sich erstreckenden Sinterungsphase. Von den beiden Fraktionen der Wasserdampfdestillation zeigte keine diese Erscheinung, Azoanisol ist also nicht in nachweisbarer Menge entstan-

¹⁾ Die vorherige Anwendung von Jod verbot sich hier wegen der Empfindlichkeit *para*-ständiger Methoxygruppen gegen Oxydationsmittel (vergl. Wieland, B. 43, 712 [1910]).

den. Vielmehr zeigten beide die Eigenschaften der fast reinen gemischten Azoverbindung, die erste größere den Schmp. 109° (Sinterung bei 102°), die kleinere (nur 55 % der Gesamtmenge) den Schmp. $103-104^{\circ}$ (Sinterung bei 97°).

Hierbei ist zu bedenken, daß zum Schluß sehr lange mit Wasserdampf destilliert wurde und dabei sehr wohl geringfügige Verunreinigungen aus den im Kolben bleibenden Schmieren mit ins Destillat gelangen konnten. Der beschriebene Versuch, der mit dem gleichen Erfolg an zwei anderen Ansätzen wiederholt wurde, läßt, wie ich glaube, keinerlei Zweifel darüber, daß die Selbstzersetzung des gemischten Hydrazokörpers keine andere, als die dazu gehörige, gemischte Azoverbindung entstehen läßt.

Die Untersuchung der Basen. Die salzsauren Filtrate vom Azokörper wurden unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure im Vakuum bei $30-40^{\circ}$ — zur Schonung der Methoxylgruppe — bis zum Volumen von einigen Kubikzentimetern eingedampft. Die Basen wurden, wie im Fall I beschrieben, in Äther gebracht. Die Ätherlösung ist braunrot gefärbt, da in ihr Oxydationsprodukte des mit Wasserdampf teilweise mit übergegangenen Semidins enthalten sind. Die Methode erfährt durch sie keine nennenswerte Störung. Die Mengenbestimmung der Basen, *p*-Toluidin und *p*-Anisidin, wurde wieder mit ätherischer Oxalsäure vorgenommen, und in dem Oxalatgemisch wurde der Anteil an Anisidin durch Methoxylbestimmung nach Zeisel ermittelt.

Die Kontrolle der Methode. 0.3040 g *p*-Toluidin und 0.4192 g *p*-Anisidin wurden in 50 ccm absolutem Äther gelöst. Davon wurden 5 ccm mit der Pipette entnommen, mit 20 ccm Äther verdünnt und mit 7.5 ccm $\frac{1.78}{10}$ *n*-ätherischer Oxalsäure gefällt.

Filtriert, getrocknet und gewogen 0.1149 g Oxalat = 89.3 % der Gesamtmenge.

Nach Zeisel wurden 0.0700 g AgJ erhalten, das sind 8.03 % Methoxyl, ber. 8.20 %.

Bei einer zweiten Entnahme wurde das gewogene Oxalat nur titriert.

0.1200 g hatten den Titer von 11.4 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH; diesem Verbrauch sollten 0.1167 g entsprechen.

Anwendung. Die oben erhaltene Ätherlösung der Basen wurde auf 50 ccm gebracht; davon wurden jeweils 10 ccm entnommen, mit 20 ccm Äther verdünnt und mit 9 ccm $\frac{1}{5}$ -Oxalsäure gefällt. Nach einigen Stunden wurde vorsichtig abgesaugt, mit Äther gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet.

0.1259 g Sbst.: 0.0794 g AgJ. — 0.1236 g Sbst.: 0.0740 g AgJ. — 0.0710 g Sbst.: 0.0431 g AgJ.

Gef. Methoxyl 8.32, 7.89, 8.01; ber. für äquimolekulare Mengen Toluidin und Anisidin 7.56%.

III. *p*-Methyl-*p*-chlor-hydrazobenzol,
 $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

(Mitbearbeitet von B. Heinemann.)

Darstellung des Azokörpers durch einstündiges Kochen von 5.2 g Nitroso-toluol und 5 g *p*-Chlor-anilin in 30 ccm Alkohol und 5 ccm Eisessig. Der Inhalt erstarrt schon in der Hitze zu einem Krystallbrei des schwer löslichen Reaktionsproduktes.

Prächtige orangegelbe, glänzende Blätter. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten und darin auch in der Siedehitze schwer löslichen Verbindung liegt bei 153° (beginnende Erweichung bei 149°).

0.1241 g Sbst.: 13.7 ccm N (20°, 713 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. N 12.14. Gef. N 12.07.

Die Substanz scheint aus Methyl-oxy-azobenzol und Chlorphosphor schon dargestellt worden zu sein¹⁾. Außer dem Schmelzpunkt (149—150°) ist namentlich die Angabe, sie sei in Alkohol leicht löslich, zu beanstanden.

Der Hydrazokörper wird genau wie der zuletzt behandelte gewonnen; er krystallisiert in glänzenden, farblosen Nadeln. Schmelzpunkt bei 124° unter schwacher Gelbfärbung; erst gegen 150° wird die Schmelze rot.

0.2221 g Sbst.: 0.1358 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 15.30. Gef. Cl 15.12.

p-Methyl-*p*-chlor-hydrazobenzol ist gegen die Wirkung des Luftsauerstoffs weit beständiger, als seine Vorläufer; auch die Selbstersetzung verläuft erheblich langsamer als bei diesen. Man gewinnt den Eindruck, daß die Reaktionsfähigkeit der Hydrazo-Wasserstoffatome, die ja wohl den Gang der beiden Reaktionen bedingt, von den Substituenten der Benzolkerne in dem Sinne abhängig ist, daß negative Substitution, z. B. durch Chlor, sie verringert, positive, wie durch H, CH₃, OCH₃, sie dagegen steigert. So kann das von Hrn. A. Reverdy dargestellte *p*-Hydrazo-anisol (Schmp. 136°) nur unter vollständiger Abhaltung von Luft gewonnen werden.

Zum Studium der Selbstersetzung wurden 3 g der chlorhaltigen Hydrazoverbindung in 25 ccm Alkohol 12½ Std. auf 144° erhitzt. Auch hier geht neben der intermolekularen Spaltung eine Semidinumlagerung her; durch eine nicht näher untersuchte Veränderung des

¹⁾ Paganini, B. 24, 365 [1891].

Semidins¹⁾, das wohl identisch ist mit *p*-Chlor-*o*-amidodiphenylamin, entsteht ein blauer Farbstoff, der aber durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Säure leicht abzutrennen ist. In dem erkalteten, blau gefärbten Rohrinhalt findet sich fast der gesamte Azokörper, 0.846 g, ausgeschieden, reines Methyl-chlor-azobenzol vom Schmp. 152° (sintert bei 149°).

10 ccm der auf 50° aufgefüllten alkoholischen Lösungen wurden mit Wasserdampf in verdünnte Salzsäure destilliert; außer einigen Milligramm des gemischten chlorhaltigen ging kein Azokörper über. Azotoluol ist daher nicht entstanden. Ebenso wenig wurde das bei 183–184° schmelzende *p*-Dichlor-azobenzol angetroffen. Der einzige Azokörper ist, wie vorausszusehen war, *p*-Methyl-*p*-chlor-azobenzol.

Zur Isolierung der Basen wurden 20 ccm von der alkoholischen Lösung mit 5 ccm 2*n*-Salzsäure und 35 ccm Wasser versetzt; hierauf wurde der Alkohol im Vakuum weggedampft. Von dem fast vollständig abgeschiedenen Farbstoff wurde abfiltriert, dann setzte man die Basen in Freiheit und nahm sie, wie üblich, in Äther auf. Aus der trocknen Ätherlösung wurden die Oxalate gefällt, gewogen und dann quantitativ auf Chlor untersucht. Der Chlorgehalt gab den Anteil an Chloranilin an.

Kontrolle: 0.298 g *p*-Toluidin und 0.3644 g *p*-Chloranilin in 50 ccm Äther gelöst. Davon 5 ccm mit 20 ccm Äther verdünnt und mit 10 ccm 1.5
10 *n*-Oxalsäure gefällt; es fielen 0.1084 g Oxalat = 92% der Gesamtmenge.

0.0807 g des Oxalatgemisches gaben (nach Carius) 0.0271 g AgCl.

Ber. Cl 8.50. Gef. Cl 8.30.

Anwendung. Die Ätherlösung aus 20 ccm des obigen Ansatzes gab mit 25 ccm $\frac{1}{5}$ -Oxalsäure 0.44 g Oxalatgemisch von schwach bläulicher Färbung; geringe Mengen einer roten Substanz, die mitgeführt werden, bleiben im Äther gelöst. Die berechneten Werte beziehen sich auf äquimolekulare Mengen von saurem Toluidin- und Chloranilin-oxalat.

0.1274 g Sbst.: 0.0434 g AgCl.

Ber. Cl 8.54. Gef. Cl 8.40.

Titration. 0.0577 g Sbst.: 5.3 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, ber. 5.57.

0.0613 » » 5.6 » » » 5.92.

Bei der Verarbeitung weiterer 10 ccm der alkoholischen Lösung wurden einmal 0.230, dann 0.250 g an Oxalatgemisch erhalten. Von der ersten Portion wurde noch eine Carius-Bestimmung, von der zweiten die Titration ausgeführt.

¹⁾ Das Semidin entsteht auch neben der Azoverbindung beim Aufkochen der Hydrazoverbindung mit verdünnter Salzsäure. Die Base, die ein schwer lösliches Chlorhydrat bildet, krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 130°. Brom erzeugt in der sauren Lösung eine kirschrote Färbung.

0.0704 g Sbst.: 0.0234 g AgCl.

Ber. Cl 8.54. Gef. Cl 8.22.

Titration. 0.0607 g Sbst.: 5.76 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH, ber. 5.86.

0.0591 » » 5.57 » » 5.70.

Als vierte Hydrazoverbindung hat auf meine Veranlassung Hr. A. Reverdy noch den Hydrazobenzol-*p*-carbonsäureester, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, der Selbstzersetzung unterworfen. Der zugehörige Azokörper entsteht bei einstündigem Kochen einer Lösung von 5 g *p*-Amino-benzoesäureester und 3.2 g Nitroso-benzol in 25 ccm Alkohol und 5 ccm Eisessig. Beim Erkalten reichliche Krystallisation rotgelber Nadeln. Schmelzpunkt der umkrystallisierten Substanz bei $86-87^{(1)}$.

Die Hydrazoverbindung wird durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak sehr leicht gewonnen; sie schmilzt in reinem Zustand bei 110° . 1.5 g davon wurden in 10 ccm Xylol im Einschlußrohr 14 Stunden lang auf $160-170^{\circ}$ erhitzt. Da keine geeignete Methode zur Bestimmung des Basenverhältnisses gefunden wurde, beschränkte sich die Aufarbeitung auf die Untersuchung des Azokörpers. Das Xylol wurde zuerst mit Wasserdampf abgetrieben, im Rückstand wurde mit Säure, erst mit wäßriger, später mit ätherischer Salzsäure, alles Basische entfernt. Der hinterbleibende Azokörper wurde in mehreren Fraktionen aus Gasolin umkrystallisiert, die erhaltenen Krystallisationen erwiesen sich als Azobenzol-carbonsäureester, neben ihm wurden weder Azobenzol noch Azobenzol-dicarbonsäureester angetroffen.

135. Heinrich Wieland und Arno Reverdy:

Über die Dissoziation des Triphenyl-hydrazins.

(XX. Über aromatische Hydrazine.)

(Eingegangen am 9. Juni 1915.)

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissenschaft. zu München.]

Die vierfach substituierten aromatischen Hydrazine — Tetraphenylhydrazin und seine Derivate — dissoziieren teils schon in der Kälte, teils bei erhöhter Temperatur in die Radikale des halb-molekularen Diarylstickstoffs. Ersetzt man zwei symmetrisch sitzende Aryle durch Alkylgruppen, so kommt man zu der von Wieland

¹⁾ Die Azoverbindung ist auf anderem Wege von Jacobson und Steinbrenk (A. 303, 387 [1898]) dargestellt worden.

und Fressel dargestellten Gruppe ditertiärer Hydrazine¹⁾ mit dem einfachsten Vertreter, dem Dimethyl-diphenyl-hydrazin, $\text{H}_5\text{C}_6\text{.}(\text{CH}_3)\text{N.N}(\text{CH}_3)\text{.C}_6\text{H}_5$.

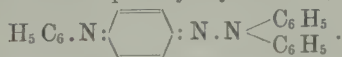
Hier ist, wenn auch erst bei ziemlich hoher Temperatur (135°) eine deutliche Dissoziation in die Radikale $\text{H}_5\text{C}_6(\text{Alk})\text{N}$ festzustellen. Bei den Spaltungen und Umlagerungen des Hydrazobenzols treten dagegen nie intermediär Radikale auf²⁾. Es war also bisher nur bei ditertiären Hydrazinen die Entstehung von Radikalen beobachtet worden. Der Fall des Triphenylhydrazins bot ein besonderes Interesse, einmal, weil hier allen bisherigen Erfahrungen nach mit Bestimmtheit eine Dissoziation am Stickstoff zu erwarten war und dann, weil dabei zwei Möglichkeiten der Spaltung in Frage kamen, nämlich

1. Dissoziation in zwei Radikale des zweiwertigen Stickstoffs, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.NH.C}_6\text{H}_5 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} + \text{NH.C}_6\text{H}_5$,

2. Dissoziation in Diphenylamin und das Radikal $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}$, das gleiche, das Stiëglitz und Curme in ihrer nunmehr widerlegten Hypothese angenommen haben³⁾. Ziehen wir die Parallele zu den entsprechenden Derivaten der Kohlenstoffreihe, so ist das Triphenylhydrazin dem Pentaphenyl-äthan an die Seite zu stellen, einem Kohlenwasserstoff, der nach Tschitschibabin⁴⁾ und namentlich Schlenk und Herzenstein⁵⁾ zwar abgeschwächt, aber unverkennbar noch die Dissoziationstendenz des Hexaphenyläthans besitzt.

Kocht man die Lösung von Triphenylhydrazin in Xylol kurze Zeit, so färbt sie sich intensiv braunrot, binnen kurzem ist alles Ausgangsmaterial verändert, und wenn man jetzt die Lösung aufarbeitet, so findet man als Hauptprodukte Diphenylamin und Azobenzol. Daraus geht hervor, daß die Dissoziation im Sinne der Gleichung 2 verläuft. Hier tritt also wirklich ein Radikal mit einwertigem Stickstoff als Zwischenprodukt auf; seine momentane Polymerisation ergibt das Azobenzol.

Eine absolut sichere Stütze findet diese Auslegung des Reaktionsverlaufes in einem weiteren Produkt der spontanen Zersetzung des Triphenylhydrazins. Wir haben überraschenderweise einen Körper angetroffen, der dem einen von uns schon mehrfach begegnet ist, nämlich das Chinonanil-diphenylhydrazon,



Sein Farbsalz ist der violette Farbstoff, den schon vor langer Zeit Emil Fischer bei der Oxydation von *asymm.* Diphenylhydrazin

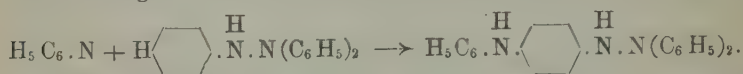
¹⁾ A. 392, 136 [1912].

²⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

³⁾ Vergl. S. 1101. ⁴⁾ B. 40, 367 [1907].

⁵⁾ B. 43, 3542 [1910].

beobachtet hat, und der dann von Wieland und Wecker aufgeklärt¹⁾ und später auch durch Kondensation von Diphenylhydroxylamin mit Diphenylhydrazin synthetisch erhalten wurde²⁾. Für die neue Bildungsweise aus Triphenylhydrazin gibt es unserer Meinung nach nur eine Erklärung: Das Radikal Phenylstickstoff, $C_6H_5.N$, tritt mit einem intakten Molekül Triphenylhydrazin unter Addition zusammen nach der Gleichung:



Die Leukoverbindung spaltet die beiden labil sitzenden Wasserstoffatome ab und zerlegt mit ihnen vorhandenes Triphenylhydrazin in Anilin und Diphenylamin. Anilin ist in der Tat auch im Reaktionsprodukt nachgewiesen worden, vom Diphenylamin war schon die Rede.

Wir haben die Reaktion zur weiteren Bestätigung auf das vorher unbekannte *p*-Ditolyl-phenyl-hydrazin, $\langle \text{Benzene Ring} \rangle.NH.N(C_6H_4.CH_3)_2$, übertragen und dabei die analogen Beobachtungen gemacht. Die Produkte waren Azobenzol, *p*-Ditolylamin und eine rotbraune, nur durch ihre Reduktionsprodukte nachgewiesene chinoide Base, das dem erwähnten Diphenyl-hydrazon entsprechende Ditolyl-hydrazon.

Über die Gewinnung der Ausgangsmaterialien seien noch einige Bemerkungen angefügt. Busch und Hobein haben das Triphenylhydrazin zuerst erhalten bei einer ihrem Wesen nach immer noch geheimnisvollen Reaktion, bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenyl-hydroxylamin³⁾. Ein zweites Verfahren ergab sich später, auch mit Hilfe der Grignardschen Reaktion, aus der Umsetzung von Diphenyl-nitrosamin mit Phenylmagnesiumbromid⁴⁾. Das erste Produkt, das Triphenyl-oxy-hydrazin,

$(C_6H_5)_2N \overset{OH}{N}.C_6H_5$, das eigentliche Ziel des Versuches, wird dabei zu Triphenylhydrazin reduziert. Auch hier lassen die Ausbeuten fast ebenso wie bei der Methode der Entdecker, zu wünschen übrig, aber bei vergleichenden Versuchen ergab sich doch, daß die neuere Methode

¹⁾ B. 43, 3260 [1910].

²⁾ Wieland und Roseeu, B. 45, 495 [1912].

³⁾ B. 40, 2099 [1907]. Über einen Versuch, die Reaktion zu erklären, siehe H. Wieland, Die Hydrazine. Stuttgart 1913, S. 61.

⁴⁾ A. Roseeu, Dissert., München 1913, S. 35, siehe die folgende Abhandlung.

der alten entschieden überlegen ist. Sie hat außerdem den Vorzug, auch Derivate des Triphenylhydrazins zugänglich zu machen, was uns nach dem Verfahren von Busch und Hobein nicht gelungen ist.

2 g Triphenylhydrazin werden in 15 cm trocknen Xylols am Rückflußkühler 2 Stunden im Sieden gehalten; durch den Kolben passiert ein schwacher Strom von Kohlendioxyd, das durch Bicarbonatlösung gewaschen und mit Schwefelsäure getrocknet ist. Die Lösung färbt sich rasch dunkler und hat zuletzt rotbraune Farbe. Man bläst nun zuerst das Xylol mit Wasserdampf weg und treibt dann die flüchtigen Bestandteile, Azobenzol, Anilin und die Hauptmenge des Diphenylamins über. Anilin wird an der sehr intensiven Chlorkalkreaktion erkannt. Zur Abtrennung des Azobenzols werden die in Wasser unlöslichen Bestandteile des Destillats in Äther aufgenommen, die Ätherlösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf mit ätherischer Salzsäure gefällt. Das Azobenzol bleibt in Lösung und wird nach dem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt und Überführung in Benzidin scharf bestimmt. Isoliert wurden etwa 0.25 g Azobenzol. Das durch die Salzsäure ausgefällte Salz ist das Chlorhydrat des Diphenylamins; durch Schütteln mit Wasser und Äther erhält man die freie Base, die in der üblichen Weise leicht identifiziert wurde.

Da das andere Reaktionsprodukt, das braunrote Chinonanil-diphenylhydrazon unter der Dampfdestillation leidet, benutzt man eine frische verkochte Xylollösung zu seinem Nachweis. Sie wird mit Äther verdünnt und so lange mit sehr verdünnter, etwa $\frac{1}{3}$ *n*-Salzsäure ausgeschüttelt, als noch merkliche Mengen des prachtvoll rot-violetten Farbstoffs ihr entzogen werden. Die vereinigten Auszüge behandelt man mit frischem Äther; infolge geringer hydrolytischer Dissoziation des Farbsalzes nimmt der Äther wieder etwas von der rot-braunen Base aus der Farbstofflösung heraus. Mit Kochsalz wird der Farbstoff in prächtigen, bronzeglänzenden Flocken ausgesalzen. Aber bei der außerordentlichen Schwierigkeit, die nach den früheren Erfahrungen seine Reindarstellung bereitet¹⁾, haben wir darauf verzichtet, wir haben vielmehr die wäßrige Lösung des Chlorhydrats, wie damals, reduziert und haben die beiden Spaltstücke, Diphenylamin und *p*-Amino-diphenylamin in der ebenfalls beschriebenen Weise scharf nachgewiesen.

p-Ditolyl-phenyl-hydrazin, $C_6H_5.NH.N(C_6H_4.CH_3)_2$.

Zu einer bei möglichst tiefer Temperatur (schwaches Sieden des Äthers) sorgfältig bereiteten Lösung von 6.2 g Magnesiumspänen in

¹⁾ B. 43, 3265 [1910].

40 g Brombenzol und 200 ccm absol. Äther läßt man bei -15° eine Ätherlösung von 10 g Ditolylnitrosamin unter beständigem Schütteln langsam zutropfen; jeder Tropfen ruft eine Trübung hervor, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Nach beendigter Reaktion ist die Lösung dunkelrotbraun; sie bleibt über Nacht im Eisraum gut verschlossen stehen. Tags darauf wird sie mit wenig fein zerstoßenem Eis unter Kühlung von außen langsam zersetzt, der Äther wird abgehoben, mit Chlorcalcium einige Stunden getrocknet und in einer Schale an der Luft zur langsamen Verdunstung gebracht. Das Hydrazin scheidet sich in schönen Krystallen aus, die mit Gasolin gewaschen und zuerst aus Alkohol, dann aus einem Gemisch gleicher Teile von Essigester und Alkohol umkrystallisiert werden. Die Rohausbeute beträgt 3–4 g. Die reine Substanz stellt lange, farblose Nadeln dar. Schmp. $142-143^{\circ}$; bei 120° beginnende Bräunung.

Der Schmelzpunkt ist der gleiche, wie der des Triphenylhydrazins; eine Mischprobe schmilzt aber schon bei 117° .

0.1580 g Sbst.: 0.4837 g CO_2 , 0.1027 g H_2O . — 0.1270 g Sbst.: 0.3875 g CO_2 , 0.0825 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. C 83.33, H 6.95, N 9.72.

Gef. » 83.48, 83.21, » 7.22, 7.14, » 9.40, 9.67, 9.86 %).

In den Löslichkeitsverhältnissen und in den Eigenschaften ist das neue Hydrazin der Stammsubstanz sehr ähnlich. Eine einfache Unterscheidung ist durch konzentrierte Schwefelsäure möglich. Beide Substanzen lösen sich darin mit gelber Farbe. Während aber die Lösung des Triphenylhydrazins beim Erwärmen violett wird, färbt sich die der Tolylverbindung grün.

Die Zersetzung in kochendem Xylol wurde genau wie oben ausgeführt. Es wurden Anilin, Azobenzol und Ditolylamin scharf nachgewiesen. Der ebenfalls violetterote, noch nicht beschriebene Farbstoff wurde reduktiv in *p*-Amino-diphenylamin und *p*-Ditolylamin gespalten.

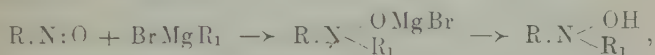
%) Die Zahlenbelege für die Stickstoffbestimmungen sind mir zurzeit nicht zugänglich, da Hr. Reverdy im Felde steht. W.

136. Heinrich Wieland und Alexander Roseau: Die Grignardsche Reaktion bei Nitrosoverbindungen.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. Juni 1915.)

Die Nitrosogruppe zeigt in vielen Reaktionen Übereinstimmung mit der Carbonylgruppe; so reagieren Nitrosoverbindungen in der Addition von Wasserstoff, in der Kondensation mit vielen Ketonen, mit primären Aminen und Hydroxylaminen gleich den Aldehyden. Bei Einwirkung des Grignardschen Reagenses sollte ganz allgemein aus der Nitrosogruppe die Gruppe des homologen Hydroxylamins entstehen:



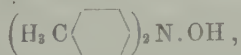
wie aus Aldehyden oder Ketonen der homologe Alkohol.

In den meisten Fällen wird aber diese Stufe der Reaktion überschritten, da das Hydroxylaminderivat der reduzierenden Wirkung von einem zweiten Molekül der komplexen Magnesiumverbindung unterliegt. Man erhält gleich das sekundäre Amin, während der verfügbar gewordene Sauerstoff den organischen Bestandteil der Metallverbindung in Alkohol, in der aromatischen Reihe in Phenol, umwandelt. Man kann mit einiger Wahrscheinlichkeit folgenden Verlauf annehmen:



Die Zersetzung der beiden rechts stehenden Produkte mit Wasser gibt Amin und Alkohol.

In einem wichtigen Fall, bei der Synthese des Diphenylhydroxylamins aus Nitrosobenzol und Phenylmagnesiumbromid ist die Reaktion unter ganz bestimmten Bedingungen nach Wunsch verlaufen¹⁾, obwohl auch hier nebenbei die Produkte der weitergehenden Umsetzung, Diphenylamin und Phenol, auftreten. Wir haben auf dem gleichen Wege auch das *p*-Ditolylhydroxylamin:



gewonnen, sind aber bei der Übertragung auf aliphatische Grignard-Verbindungen bis jetzt weniger glücklich gewesen, indem analog dargestellte Präparate von Phenyl-äthylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{OH}).\text{C}_2\text{H}_5$, stets von großen Mengen Äthylanilin begleitet waren. Sicher-

¹⁾ B. 45, 494 [1912].

lich wird aber eine weitere Durcharbeitung der Reaktion auch zur Reingewinnung der gemischt-aromatischen, sekundären Hydroxylamine führen.

Bei den Nitrosaminen, wo die Nitrosogruppe am Stickstoff haftet, ist es in keinem Fall gelungen, die Reaktion in der ersten Stufe, beim Derivat des Oxy-hydrazins, $\text{R} \searrow \text{N} \cdot \text{N} \swarrow \text{R}_1 \text{OH}$, aufzuhalten; über diese Versuche, die in der aliphatischen Reihe zu auffallenden »Ausweichreaktionen« führen, ist schon berichtet worden¹⁾; es nehmen an ihnen die benachbarten Alkylgruppen mit ihren Wasserstoffatomen teil. Bei aromatischen Nitrosaminen, die mit aromatischen Magnesiumverbindungen umgesetzt werden, ist eine Beteiligung des Benzolkerns unwahrscheinlich, und in der Tat hat hier der einfachste Fall, die Umsetzung von Diphenylnitrosamin mit Phenylmagnesiumbromid, zu einer, auch präparativ empfehlenswerten Synthese des Triphenylhydrazins geführt. Auch bei dieser Reaktion wird nebenbei, unter Spaltung der N—N-Bindung Diphenylamin, und wahrscheinlich Diphenylhydroxylamin gebildet. Daß die Methode sich verallgemeinern läßt, geht aus der vorhergehenden Mitteilung hervor.

Je lockerer die Nitrosogruppe am Stickstoff haftet, um so leichter tritt die erwähnte Spaltung ein. So entsteht bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Nitroso-carbazol in guter Ausbeute Diphenylamin, ein Resultat, das anfangs überraschen mag. Auch Nitroso-acetanilid gibt unter diesen Umständen Diphenylamin. Nebenbei werden naturgemäß Carbazol und Acetanilid zurückgebildet. Wir glauben, daß diese Bildungsweise sekundärer aromatischer Amine in manchen Fällen Berücksichtigung verdient, wo die gebräuchlichen Methoden versagen. Ihrem Mechanismus nach erinnert die Reaktion an die von Lachman²⁾ untersuchte Einwirkung von Zinkäthyl auf Diphenylnitrosamin. Er erhält dabei ein Additionsprodukt, das durch Wasser in Diphenylamin, Diäthyl-hydroxylamin und Zinkhydroxyd zerlegt wird.

p-Ditolyl-hydroxylamin.

4.7 g Magnesiumspäne werden langsam, unter Vermeidung einer heftigen Reaktion in der Lösung von 35 g reinem *p*-Bromtoluol (aus *p*-Toluidin nach Sandmeyer gewonnen) in 200 ccm absolutem Äther zur Lösung gebracht. Dazu läßt man bei $-5-10^{\circ}$ die absolut

¹⁾ B. 44, 898 [1911].

²⁾ Am. 21, 433 [1899]. — B. 33, 1022 [1900].

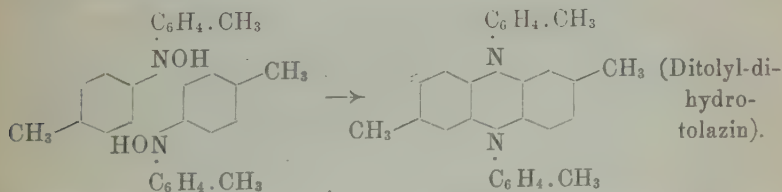
trockne, ätherische Lösung von 12 g *p*-Nitroso-toluol¹⁾ innerhalb einer Stunde tropfen. An der Einfallstelle rotgelber Niederschlag, der beim Schütteln in Lösung geht. Die rotbraune Lösung wird nach dem Stehen über Nacht mit wenig Eis zersetzt, der Äther abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum bei 20–25° unter Einleiten von Wasserstoff möglichst rasch abgedampft. Der krystallinisch erstarrende Rückstand wird mit Gasolin zerrieben, abgesaugt, mehrmals mit Gasolin gewaschen. Man erhält so das analysenreine, wenngleich noch schwach gelblich gefärbte Ditolyhydroxylamin. Ausbeute 9 g. Schmp. 91–92° unter Zersetzung, nachdem schon bei 80° eine deutliche Rotfärbung begonnen hat.

0.3155 g Sbst.: 0.9134 g CO₂, 0.1989 g H₂O. — 0.1940 g Sbst.: 12 ccm N (21°, 715 mm).

C₁₄H₁₅ON. Ber. C 78.83, H 7.04, N 6.57.

Gef. » 78.96, » 7.05, » 6.74.

Die Substanz ist spielend leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, wenig in Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe, die nach kurzer Zeit in Grün umschlägt. Ditolyhydroxylamin ist ebenso, wie Diphenylhydroxylamin, weder in wäßrigen Säuren noch Alkalien löslich. Durch Mineralsäuren wird es in komplizierter Weise zersetzt. Uns hat vorerst nur die Seite der Zersetzung beschäftigt, bei der unter doppelter Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen das Perazin der Tolyreihe entsteht:



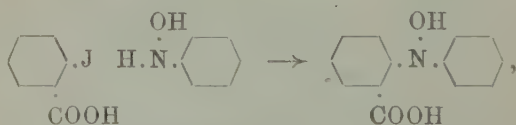
¹⁾ Bei dem gebräuchlichen Verfahren der Oxydation von *p*-Tolyhydroxylamin (Bamberger, B. 28, 247 [1895]) geht viel Substanz in Form von Chinol verloren. Man verfährt daher besser gemäß der folgenden kleinen Abänderung: In einem Rundkolben von 1½–2 l wird die konzentrierte, wäßrige Lösung von 22 g Natriumbichromat, vermischt mit 120 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure, im Kältegemisch bis zum beginnenden Gefrieren herabgekühlt. Unter kräftigem Umschütteln läßt man die ebenfalls stark vorgekühlte, gesättigte Ätherlösung von 24.6 g reinem (farblosem) Tolyhydroxylamin rasch zufließen und bläst dann aus dem gleichen Kolben zuerst den Äther und dann das Nitrosotoluol mit Wasserdampf ab. Das Nitrosotoluol kann fast ohne Verlust im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet werden. Ausbeute ⅔–¾ der Theorie.

Man erhält es in geringer Menge neben anderen Produkten (darunter Ditolyllamin), wenn man die Ätherlösung des Ditolylhydroxylamins mit ätherischer Salzsäure fällt, den Äther nach der Klärung abgießt und den anfangs farblosen Niederschlag mit Wasser und frischem Äther durchschüttelt. In das Wasser geht mit braungrüner Farbe ein Teil des Perazins als *ortho*-chinoides Salz — infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff —. Es ist an seinem charakteristischen Spektrum erkennbar¹⁾. Zur Sicherheit wurde die grüne Lösung mit Zinkstaub reduziert, das Perazin in Substanz isoliert und von neuem in das krystallisierte, grüne Chlorhydrat verwandelt.

Bei der Reduktion liefert Ditolylhydroxylamin quantitativ Ditolyllamin. Mit Diphenylhydrazin wird es in gleicher Weise zu einem rotvioletten Farbstoff kondensiert, wie dies früher beim Diphenylhydroxylamin beschrieben wurde. Dagegen tritt im Einklang mit der Konstitution dieser Farbstoffklasse und mit den dort gebrachten Erörterungen mit *p*-Ditolyldiazin keine Farbstoffbildung ein. Ditolylhydroxylamin ist nicht längere Zeit haltbar, nach einigen Tagen beginnt die Zersetzung der Substanz, bei der neben Ditolyllamin ein roter, anscheinend hochmolekularer Körper auftritt, der in Alkalien mit roter Farbe in Lösung geht.

Ditolylhydroxylamin wird von Oxydationsmitteln ebenso leicht angegriffen wie die Stammsubstanz. Die Isolierung des Ditolylnitoxystoffoxyds, $(C_6H_4.CH_3)_2N:O$, ist aber bisher noch nicht in Angriff genommen worden.

Anhangsweise sei hier erwähnt, daß durch Umsetzung von Halogenbenzolen mit Phenylhydroxylamin unter der katalytischen Mitwirkung von Kupferpulver (Reaktion von Ullmann) keine Diarylhydroxylamine erhalten werden. *o*-Jod-benzoesäure, die am ehesten in Betracht kam, reagiert mit Phenylhydroxylamin nicht nach der Gleichung:



sondern nach achtstündigem Kochen des Ansatzes in Benzollösung wurde neben Azoxybenzol in beträchtlicher Menge Phenyl-anthrachinonsäure, das Reduktionsprodukt der Diphenylhydroxylamin-*o*-carbonsäure, gefunden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Gasolin farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 181°. Löslich in Soda.

¹⁾ B. 41, 3497 [1908].

0.0904 g Sbst.: 0.2435 g CO₂, 0.0398 g H₂O.

C₁₃H₁₁O₂N. Ber. C 73.42, H 5.16.

Gef. » 73.46, » 4.93.

Triphenyl-hydrazin, (C₆H₅)₂N.NH.C₆H₅.

6.2 g Magnesium werden in 40 g Brombenzol und 200 ccm absolutem Äther unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln — zur Vermeidung zu starker Diphenylbildung — gelöst. Dazu läßt man bei —15° eine gesättigte Ätherlösung von 10 g Diphenylnitrosamin unter kräftigem Umschütteln langsam zutropfen. Blaugrauer Niederschlag, der mit roter Farbe in Lösung geht. Nach Stehen über Nacht wird mit wenig Eis zersetzt. Magnesiumhydroxyd mit 20 ccm Eisessig in Lösung gebracht, die Ätherlösung mit Bicarbonat durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und in offener Schale an der Luft zur langsamen Verdunstung gebracht. Der schmierige Rückstand — durch Ausschütteln mit Lauge kann man darin Phenol isolieren — wird nun mehrfach mit kaltem Gasolin digeriert, die verdunsteten Gasolinauszüge hinterlassen das krystallisierte Gemisch von Biphenyl und Triphenylhydrazin. Durch Digerieren mit Äther-Gasolin (1:1) wird der Kohlenwasserstoff herausgelöst, das Hydrazin wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 142° rein erhalten.

0.1768 g Sbst.: 0.5386 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1056 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 722 mm).

C₁₈H₁₆N₂. Ber. C 83.03, H 6.15, N 10.77.

Gef. » 83.08, » 6.14, » 10.56.

In den Eigenschaften stimmt die Substanz vollkommen mit denen, die Busch und Hobein¹⁾ für das von ihnen entdeckte Triphenylhydrazin angeben, überein.

Nitroso-carbazol und Phenylmagnesiumbromid.

Zur Lösung von 5.4 g Magnesium in 35 g Brombenzol und 150 ccm Äther läßt man unter starker Kühlung 8.1 g Nitrosocarbazol, in trockenem Äther gelöst, langsam zutropfen. Nach 15-stündigem Stehen Zersetzung mit Eis. Die Ätherlösung scheidet beim Eindampfen reines Carbazol (Schmp. 238°) aus, mit ätherischer Salzsäure erhält man in reichlicher Menge das Chlorhydrat des Diphenylamins.

Nitroso-acetanilid reagiert ganz gleichartig. Nach Ausfällung des Diphenylamins wird die Ätherlösung zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgeschüttelt. Zum Schluß gibt der Trockenrückstand vom Äther beim Auskochen mit Wasser Acetanilid.

¹⁾ B. 40, 2101 [1907].

137. Kurt Hoesch: Eine neue Synthese aromatischer Ketone. I. Darstellung einiger Phenol-ketone.

[Aus dem Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Charlottenburg.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juni vom Verf.)

Phenolketone sind kernsynthetisch in großer Anzahl nach der Friedel-Craftsschen Vorschrift oder durch die Nenckische Kondensation von Säuren und Phenolen in Gegenwart wasserbindender Mittel dargestellt worden. Trotz ihrer Ergiebigkeit bedürfen aber diese Verfahren in allgemeiner wie in besonderer Hinsicht der Ergänzung, da sie einerseits ganz bestimmten Regeln bezüglich der Stelle des Eintritts von Säureresten in den Phenolkern unterworfen und zweitens für die Gewinnung der als Naturprodukte besonders interessierenden Phloroglucin-ketone nicht unmittelbar verwendbar sind.

Hinsichtlich dieser letzteren sei hervorgehoben, daß selbst eine so einfache Verbindung wie das Phloracetophenon, das als Aufbau-Komponente der Flavone, Flavanone und Flavanole, sowie zahlreicher Glucoside pflanzenchemisch von Bedeutung ist, bislang auf direktem Wege nicht erhalten werden konnte. Zwar glaubte ihm M. Nencki¹⁾ beigegeben zu sein, als er Acetylchlorid in Gegenwart von Eisenchlorid auf Phloroglucin einwirken ließ. Er mußte sich jedoch zwei Jahre später²⁾ davon überzeugen, daß bei dieser Arbeitsweise infolge der großen Kernreaktivität des symmetrischen Trioxybenzols das Diaceto-phloroglucin — übrigens in äußerst unzulänglicher Ausbeute — gebildet wird. Dagegen konnten Kostanecki und Tambor³⁾, welche eines Phloracetophenon-Derivates zur synthetischen Bearbeitung der oben erwähnten Pflanzenfarbstoffe bedurften, aus dem weniger kernreaktiven Trimethyläther des Phloroglucins das für ihre Zwecke genügende trimethylierte Monoacetophloroglucin in glatter Weise herstellen. Später wollen dann C. Bülow und H. Wagner⁴⁾ durch Aufspalten eines Anhydrophenylmethyl-dioxybenzopyranols zu dem Phloracetophenon gelangt sein, während G. Heller⁵⁾ aus dem Triaceto-triketo-hexamethylen ein Monoketon gewinnen konnte, das sich in seinen Eigenschaften mit dem kürzlich⁶⁾ von H. Leuchs und R. Sperling durch Verseifen des Phloracetophenon-3- ω -dicarbonsäure-esters gewonnenen Produkt annähernd deckt, von dem Bülowschen aber durchaus verschieden ist. Die Untersuchungen, die Heller seinem Keton widmet, sind so eingehend und sorgfältig, daß an der

¹⁾ B. 30, 1766 [1897].

²⁾ B. 32, 2417 [1899].

³⁾ B. 32, 2261 [1899].

⁴⁾ B. 34, 1798 [1901].

⁵⁾ B. 45, 423 [1912].

⁶⁾ B. 48, 151 [1915].

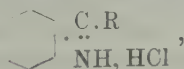
Anwesenheit nur einer Acetogruppe im Kern nicht gezweifelt werden kann, wohingegen die Charakterisierung dieses Körpers als Triketohexamethylen-Derivat sowie die Hoffnung, von ihm aus zu einem Isomeren des Phloroglucins zu gelangen, nicht jedem durch die Hellerschen Erwägungen genügend gestützt erscheinen dürften.

Gelang also die Synthese des einfachsten aliphatischen Phloroglucinketons nur auf Umwegen, so ist die entsprechende rein aromatische Verbindung, das 2.4.6-Trioxo-benzophenon, die Grundsubstanz der in der Koto-Rinde enthaltenen Heilstoffe, überhaupt noch nicht dargestellt worden. Auch hier führen die bisher bekannten Verfahren zu weitergehenden Kondensationen, und selbst der Dimethyläther des Phloroglucins, aus welchem Pollak¹⁾ das Hydrokotoin synthetisierte, kann, wie E. Fischer²⁾ nachgewiesen hat, leicht in das kernsubstituierte Dibenzoderivat übergeführt werden.

Es galt daher, ein milderes Verfahren zu finden, welches bei Bearbeitung des Phloroglucins auf den Eintritt nur eines Säurerestes beschränkt blieb und zugleich als allgemein anwendbare und möglicherweise besonderen Substitutionsregeln folgende Synthese für die Darstellung bislang nur in isomerer Form bekannter Ketone Wert gewinnen konnte.

Nun hatte sich als bequemste Gewinnungsart der den Ketonen so nahe verwandten Phenolaldehyde die Gattermannsche Synthese erwiesen, bei welcher durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenole die leicht zu Aldehyden verseifbaren Aldimid-Salze gebildet werden. Und gerade beim Phloroglucin verläuft diese Reaktion besonders mühelos und ausgiebig, ohne eine weitergehende Substituierung im Phenolkern auch nur als Nebenwirkung anzuweisen.

War aber diese Kondensationsfähigkeit nicht auf die Blausäure beschränkt, sondern vielmehr eine typische Eigenschaft aller Nitrile, so mußte sich mittels aliphatischer und aromatischer Cyanide die Gewinnung von Ketonen über die Ketimid-Hydrochloride:



erreichen lassen, eine Erwartung, die um so berechtigter erschien, als ja die sehr reaktiven Kondensationsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren mit aliphatischen³⁾ und aromatischen⁴⁾ Nitrilen lange bekannt und zum Teil isoliert worden sind.

¹⁾ M. 18, 736. ²⁾ A. 371, 310.

³⁾ Gautier, A. 142, 289.

⁴⁾ Pinner und Klein, B. 10, 1889 [1877].

Um dies zu ergründen, wurden zunächst die von Gattermann als reaktionsfähigst befundenen Phenole *meta*-ständiger Anordnung, nämlich das Resorcin, Orcin und Phloroglucin der Einwirkung des niedersten aliphatischen Cyanids, des Acetonitrils unterworfen. Dabei zeigte sich, daß Phloroglucin auch in Abwesenheit von anderweitigen Katalysatoren mit größter Leichtigkeit die Ketimid-Bildung zuläßt, und daß Resorcin und Orcin vor allem in Gegenwart von Chlorzink ebenfalls in recht guter Ausbeute reagieren. Die also gewonnenen, zum Teil als schwer lösliche Sulfate isolierbaren Imide lassen sich dann durch Verkochen mit Wasser in die betreffenden Ketone überführen. So wurden das längst bekannte ¹⁾ 2.4-Resacetophenon, ein dem Rasinskischen ²⁾ 2.6- isomeres 2.4-Orcacetophenon und das mit dem Leuchsschen Präparat übereinstimmende Phloracetophenon hergestellt.

Auch für die Synthese rein aromatischer Ketone ließ sich das beschriebene Verfahren nutzbar machen; denn als die erwähnten drei Phenole in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Chlorzink mit Benzonitril versetzt und der Einwirkung von Salzsäure im Laufe mehrerer Stunden unterworfen wurden, erfolgte in recht guter Ausbeute die Bildung der Ketimid-Hydrochloride, die sich als solche oder nach Überführung in die Sulfate isolieren und durch Verkochen mit Wasser leicht in die erwarteten Monoketone: Das bekannte Benzoresorcin und die bisher unbekannten Verbindungen Benzoorcin und Benzophloroglucin verwandeln ließen.

Hinsichtlich der die Substitution beherrschenden Gesetzmäßigkeit lehren die untersuchten Fälle, daß der Säurerest von der Hydroxylgruppe vornehmlich in die *para*-Stellung dirigiert, daß also bei den beiden *meta*-ständigen Dioxybenzolen ein *ortho-para*-substituiertes und nicht ein di-*ortho*-Keton gebildet wird. Dagegen ist für die Orientierung des Eintritts des Säurerestes — anders als es Gattermann ³⁾, der allerdings mit Aluminiumchlorid arbeitete, bei der Aldehydbildung beobachtete — der Einfluß der methylierten Hydroxylgruppe fast ebenso stark wie der der freien. Als nämlich die Monomethyläther des Resorcins und des Orcins mit Acetonitril kondensiert wurden, resultierten sowohl die *ortho*- als auch die *para*-methylierten Ketone: Paeonol und Isopaeonol einerseits, Aceto-evernon und Iso-aceto-evernon andererseits, und zwar in annähernd gleicher Menge, so daß zwei bisher unzugängliche *ortho*-methylierte Verbindungen isoliert werden konnten.

¹⁾ Nencki und Sieber, J. pr. [2] 23, 150.

²⁾ J. pr. [2] 26, 59.

³⁾ A. 357, 315.

Die noch wenig dargestellten und studierten, auf dem beschriebenen Wege jedoch leicht erhältlichen Ketimide sind zum Teil, vor allem in saurer Lösung recht beständige, ziemlich schwer lösliche Verbindungen, darunter die vorliegend aufgefundenen rein aromatischen, sowie ihre Salze von gelber Farbe.

Durch weitere Untersuchungen soll der Geltungsbereich der beschriebenen Synthese im Großen festgelegt, sowie ihre Verwendbarkeit für die Gewinnung natürlich vorkommender Stoffe, des Cotoins, Macdurins, Phloretins u. a. erprobt werden.

Ein Teil der experimentellen Bearbeitung wurde von Hrn. M. Schulze-Tegel ausgeführt, der seit Kriegsbeginn als Freiwilliger im Felde steht.

Zur Ausführung der Reaktion bringt man äquimolekulare ¹⁾ Mengen von Phenol und Nitril in ätherische Lösung, fügt im Bedarfsfalle gepulvertes Chlorzink hinzu und leitet während mehrerer Stunden gut getrocknete Salzsäure durch die Mischung, wobei entweder feste Ausscheidung oder Ölbildung eintritt und das Lösungsmittel allmählich verjagt wird. Nach einiger Zeit nimmt man den Rückstand in Wasser unter Kühlung auf, schüttelt zwecks Entfernung unveränderter Ausgangssubstanzen mit Äther aus und verkocht zur Gewinnung der Ketone die mit Ammoniak neutralisierte Lösung $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde lang, sofern nicht die Isolierung des Ketimid-Salzes eine reinlichere Verarbeitung zuläßt.

Resacetophenon.

(Bearbeitet von M. Schulze-Tegel.)

5 g Resorcin und 3 g Acetonitril in 25 ccm trockenem Äther gelöst, werden mit 2 g gepulvertem Chlorzink versetzt. Beim Durchleiten von gut getrockneter Salzsäure erwärmt die Lösung sich schwach und nimmt das Zinkchlorid allmählich auf. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde beginnt sie sich zu trüben, um alsbald zum dicken Brei zu erstarren. Ist die Ausscheidung zu Ende gekommen, so bewahrt man das Gefäß noch einige Stunden verschlossen auf. Dann löst man unter Kühlung in 25 ccm Wasser, schüttelt mit Äther durch und kocht die wäßrige Lösung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Beim Abkühlen reichliche Ausscheidung, welche mit dem durch Ausäthern der Mutterlauge gewonnenen Rest etwa 4.8 g = 70% der Theorie ausmacht. Aus Wasser lange Nadeln vom Schmp. 144—145°, der durch Mischung des Präparates mit dem Resacetophenon von Nencki und Sieber ²⁾ keine Depression erfährt.

¹⁾ Das bei 82° siedende Acetonitril ist bei längerer Reaktionsdauer im Überschuß anzuwenden.

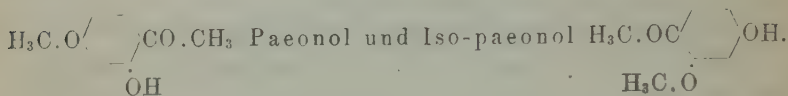
²⁾ a. a. O.

0.1352 g Sbst.: 0.3139 g CO₂, 0.0634 g H₂O.

C₈H₈O₃ (152.06). Ber. C 63.13, H 5.30.

Gef. » 63.32, » 5.25.

Durch Methylieren mit 1 Mol. Methylsulfat bildet sich in nahezu theoretischer Ausbeute ein Präparat vom Schmp. 50°, das sowohl den charakteristischen Geruch wie alle sonstigen Eigenschaften des Paeonols besitzt.



5 g Resorcinmonomethyläther, 3 g Acetonitril, 2 g Chlorzink werden mit 30 ccm Äther übergossen. Beim Durchleiten von Salzsäure nimmt die Flüssigkeit allmählich eine weinrote Färbung an. Nach einiger Zeit beginnt krystallinische Ausscheidung, die in 4–5 Stunden zu Ende gelangt. Beim Übergießen des weinroten Niederschlages mit Wasser tritt sofort Entfärbung ein. Nach dem Ausschütteln mit Äther wird die wäßrige Lösung der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Nach einigen Stunden ist die Trennung der beiden Isomeren durchgeführt, wobei im Kolben geringe Verharzung auftritt.

Das Wasserdampf-flüchtige, 1.8 g, besitzt alle Eigenschaften des Resacetophenon-*p*-methyläthers, des Paeonols.

0.1787 g Sbst.: 0.4237 g CO₂, 0.1009 g H₂O.

C₉H₁₀O₃ (166.08). Ber. C 65.03, H 6.07.

Gef. » 64.67, » 6.32.

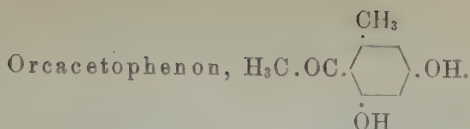
Durch Ausäthern des Destillationskolben-Inhalts erhält man 1.8 g eines Produktes, das sich aus Wasser zu kleinen, sternförmig verwachsenen, lanzettartigen Nadeln umlösen läßt und als *o*-Methyläther des Resacetophenons, als Isopaeonol anzusehen ist.

0.1847 g Sbst.: 0.4395 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₉H₁₀O₃ (166.08). Ber. C 65.03, H 6.07.

Gef. » 64.90, » 6.01.

Im Gegensatz zum Paeonol, das Eisenchlorid-Lösung intensiv rot färbt, zeigt das Isopaeonol, wie zu erwarten ist, mit diesem Reagens keine Färbung. Es ist in Wasser bedeutend leichter, in Ligroin viel schwerer löslich als die *para*-methylierte Verbindung, welche Eigenschaften zur vollständigen Trennung der beiden Isomeren benutzt werden können. Schmp. 138°.



(Bearbeitet von M. Schulze-Tegel.)

6 g entwässertes Orcin, 3 g Acetonitril, 2 g Chlorzink, 30 ccm Äther. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Durchleiten von Salzsäure beginnt Ausscheidung, die sich im Laufe von zwei Stunden vollendet. Man nimmt mit etwa 20 ccm Wasser auf, schüttelt mit Äther durch und kocht die mit Ammoniak neutralisierte wäßrige Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Schon in der Siedehitze zeigt sich krystallinische Ausscheidung. Nach dem Erkalten lassen sich etwa 5 g fast farblosen Produktes gewinnen, das aus Wasser in prachtvollen, langen, seidigen Nadeln vom Schmp. 159° krystallisiert und exsiccator-trocken folgende Analysenzahlen ergab:

0.1429 g Sbst.: 0.3396 g CO_2 , 0.0785 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (166.08). Ber. C 65.03, H 6.07.

Gef. » 64.81, » 6.15.

Das Keton ist in Äther, Essigester, Alkohol und Aceton leicht löslich, schwerer in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin; auch von kaltem Wasser wird es nur wenig aufgenommen. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Tiefrot-Färbung.

Statt die wäßrige Lösung des Ketimid-Salzes sogleich zu verarbeiten, empfiehlt es sich zwecks reinlicherer Darstellung, das Kondensationsprodukt mit 30 ccm 5-fachnormaler Schwefelsäure zu übergießen und die Mischung mit der doppelten Menge Äther auszuschütteln. Allmählich scheidet sich das Sulfat in schneeweißen, feinen Nadeln, die Flüssigkeit mehr und mehr erfüllend, ab. Mit der 20-fachen Menge Wasser verkocht, liefert es im Laufe einer Viertelstunde fast quantitativ ein vollkommen reines Präparat. Dasselbe ist, wie übrigens aus der Analogie mit dem auf ähnlichem Wege erhaltenen Orcylaldehyd zu erwarten war, ein bisher unbekanntes 2.4-Dioxyketon, also unsymmetrischer Anordnung; denn das von Rasinski dargestellte, bei 146° schmelzende Orcacetophenon, welches nach den Untersuchungen von Ludwinowsky und Tambor ¹⁾ eine symmetrische 2.6-Dioxyverbindung ist, besitzt andere Eigenschaften. Außerdem ließ sich aus dem beschriebenen Körper durch Behandeln mit 1 Mol. Methylsulfat ein Monomethyläther vom Schmp. 79° gewinnen, der in seinem Verhalten mit dem von Tambor ²⁾ erhaltenen Isoorcacetophenon-monomethyläther übereinstimmt. Er liefert mit Eisenchlorid

¹⁾ B. 39, 4039 [1906].

²⁾ B. 41, 794 [1908].

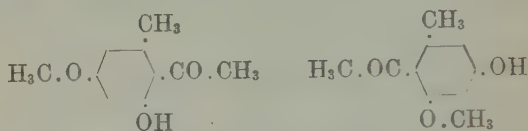
starke Rotbraun-Färbung, besitzt charakteristischen, an den Evernin-aldehyd erinnernden aromatischen Geruch und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

0.1908 g Sbst.: 0.4642 g CO₂, 0.1195 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃ (180.10). Ber. C 66.63, H 6.72.

Gef. » 66.35, » 7.01.

Bezüglich der Namengebung sei Folgendes bemerkt: Das oben beschriebene, von Tambor in seinen Methyläthern isolierte Keton entspricht in seiner unsymmetrischen Anordnung dem Resacetophenon, dem Orcylaldehyd und der Orsellinsäure, hat also weit mehr Anspruch auf die Bezeichnung Orcacetophenon als das symmetrisch gebaute Rasinskische, für welches ich wegen seiner Beziehung zur *p*-Orsellinsäure die Bezeichnung *p*-Orcacetophenon vorschlage.



Aceto-evernon und Iso-aceto-evernon.

5 g Orcin-monomethyläther, 3 g Acetonitril, 2 g Chlorzink, 30 ccm Äther. Beim Durchleiten von Salzsäure tritt zuerst Trübung ein; nach einiger Zeit bildet sich aber ein dunkelbraunes, homogenes Gemisch. Dauer der Reaktion 4–5 Stunden. Durch Wasserdampfdestillation lassen sich die isomeren Ketone trennen. Aus dem Kolbeninhalt erhält man 2.1 g an *o*-Methyläther, der mit Eisenchlorid keine Farbreaktion zeigen darf und aus Wasser in quadratischen Tafeln krystallisiert. Er schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 150°.

0.1785 g Sbst.: 0.4355 g CO₂, 0.1100 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃ (180.10). Ber. C 66.63, H 6.72.

Gef. » 66.54, » 6.90.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen ähnelt der *o*-Methyläther dem freien Orcacetophenon; von Ligroin wird er viel schwerer, von Wasser leichter als das isomere Keton aufgenommen.

Das Wasserdampf-flüchtige in einer Menge von 1.8 g besitzt den charakteristischen Geruch und die Färbungsfähigkeit mittels Eisenchlorids, welche dem oben beschriebenen Orcacetophenon-*p*-methyläther eignen. Dagegen konnte sein Schmelzpunkt nur durch recht verlustreiches Auswaschen mit Ligroin auf 79° gebracht werden. Vermutlich ist bei der Kondensation noch das dritte, ebenfalls wasserdampf-flüchtige Isomere, der Monomethyläther des *p*-Orcacetophenons, in geringer Menge entstanden, das sich nur schwer aus dem Destillat

entfernen läßt. Es ist daher für die Gewinnung des *para*-methylierten Orcacetophenons zweckmäßiger, das vorbeschriebene freie Keton zu methylieren.

Im Hinblick auf die Verwandtschaft mit der Everninsäure und dem Everninaldehyd schlage ich vor, den *p*-Methyläther des Orcacetophenons Aceto-evernon, die *ortho*-Verbindung Iso-aceto-evernon vereinfachend zu bezeichnen.

Phloracetophenon.

(Bearbeitet von M. Schulze-Tegel.)

In die Lösung von 6 g wasserfreiem Phloroglucin und 3 g Acetonitril in 30 ccm Äther leitet man mittels eines weiten Rohres trockene Salzsäure. Schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde beginnt Ausscheidung, die sich nach 2 Stunden vollendet. Nach mehrstündigem Aufbewahren wird der Rückstand in etwa 100 ccm Wasser aufgenommen und diese Lösung mit Äther durchgeschüttelt. Versetzt man diese nun mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 20 ccm 5-mal normal), so erfolgt alsbald Ausscheidung des in büschlig verwachsenen, dünnen, farblosen Nadeln krystallisierenden Sulfats des Ketimids. Nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure ergibt sich eine Ausbeute von etwa 8.5 g.

0.1818 g Sbst.: 0.2940 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 759 mm). — 1.0008 g Sbst.: 0.5400 g BaSO₄.

C₁₆H₂₀O₁₀N₂S (432.25). Ber. C 44.42, H 4.66, N 6.48, S 7.42.

Gef. » 44.12, » 4.95, » 6.18, » 7.41.

Das Sulfat ist in verdünnter Schwefelsäure schwer, in Salzsäure leicht löslich. Verrührt man es mit 1 Mol. $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge, so scheidet sich quantitativ das in den meisten Solvenzien schwer lösliche, beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und Keton zerfallende freie Ketimid aus.

Das Sulfat selbst wurde durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Behandeln mit der 15-fachen Menge siedenden Wassers quantitativ in das gesuchte Phloracetophenon umgewandelt, das sich beim Erkalten in langen, schon fast farblosen Nadeln mit etwa 80 % der auf Phloroglucin berechneten theoretischen Ausbeute ausscheidet. Es enthält, wie Heller¹⁾ für das Monoaceto-triketo-hexamethylen fand, 1 Mol. Krystallwasser, kann aber, entgegen der Angabe dieses Autors, auch im wasserhaltigen Zustande durch Umkrystallisation unter Zuhilfenahme von Tierkohle vollkommen farblos gewonnen werden. Die übrigen Befunde Hellers: Keine Fichtenspan-Reaktion, weinrote Eisenchloridfärbung usw. be-

¹⁾ a. a. O.

stätigen sich; nur der Schmelzpunkt wurde, ebenso wie von Leuchs und Sperling¹⁾ etwas höher, nämlich bei 218°, festgestellt.

1.1977 g lufttrockne Substanz verloren, 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, 0.1165 g. Für 1 Mol. Wasser ber. 9.68, gef. 9.73%.

0.1439 g wasserfreie Subst.: 0.3002 g CO₂, 0.0610 g H₂O.

C₈H₈O₄ (168.06). Ber. C 57.12, H 4.80.

Gef. » 56.90, » 4.74.

Das vorbeschriebene Präparat ist demnach aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Hellerschen identisch. Seine Genesis weist ihm eine dem als Phenolketon geltenden Resacetophenon entsprechende Struktur zu, so daß die Triketo-hexamethylen-Formulierung Hellers Bedenken erwecken muß, um so mehr, als die von ihm zum Beweise angeführten Reaktionen: Eisenchloridfärbung und Sodalöslichkeit grade für das Vorhandensein phenolischer Hydroxylgruppen sprechen.

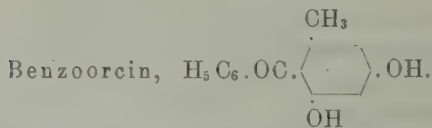
Benzoresorcin.

5 g Resorcin, 5 g Benzonitril, 2 g Chlorzink übergießt man mit 30 ccm Äther und leitet 2—3 Stunden trockne Salzsäure durch die Mischung. Nach Aufbewahren über Nacht scheidet sich das Ketimid-salz zum Teil fest aus. Man nimmt mit etwa 40 ccm 5-mal *n*-Salzsäure auf und schüttelt mit der doppelten Menge Äther durch. Aus der wäßrigen Lösung beginnt bald das hellgelb gefärbte Chlorhydrat auszufallen, welches, mit verdünnter Salzsäure und wenig Wasser gewaschen, in einer Menge von 4 g gewonnen wurde. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und kann durch Verkochen darin im Verlauf von einer Viertelstunde vollständig in das Keton verwandelt werden. Die nach Abnutschen des Ketimid-chlorhydrats verbleibende Mutterlauge ergab neutralisiert beim Versieden mit Wasser noch etwa 0.8 g weniger reinen Produkts. Die Gesamtausbeute an reinem Material betrug etwa 40% der Theorie. Es besaß den Schmelzpunkt (144°) und alle Eigenschaften des Benzoresorcins.

0.1453 g Subst.: 0.3883 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃ (214.08). Ber. C 72.87, H 4.71.

Gef. » 72.88, » 4.87.



Durch eine Mischung von 6 g wasserfreiem Orcin, 5 g Benzonitril, 2 g Chlorzink und 30 ccm Äther wird im Laufe von 3 Stunden

¹⁾ u. a. O. Das mir von Hrn. Prof. Leuchs freundlichst überlassene Präparat rief bei der Mischungsprobe keine Schmelzpunktsdepression hervor.

trockne Salzsäure geleitet. Nach Aufbewahren über Nacht wird das entstandene Öl mit etwa 30 ccm 5-mal *n*-Salzsäure übergossen und die Mischung mit Äther durchschüttelt, worauf sich bald das Chlorhydrat des Ketimids in einer Menge von 6.2 g fest ausscheidet. Es läßt sich aus verdünnter Salzsäure zu gelben Nadeln umlösen. In saurer Lösung ist es sehr beständig. Als 2 g in 60 ccm 5-mal *n*-Salzsäure 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurden, hatten sich nur etwa 0.3 g ätherlösliches Keton gebildet, während mehr als 1.3 g unverändertes Ketimidsalz zurückerhalten wurde. Versetzt man das Hydrochlorid mit der äquivalenten Menge Natronlauge, z. B. 1.3 g in 100 ccm H_2O gelöst, mit 5 ccm *n*-NaOH, so bildet sich in dickem, gelbem Niederschlag das freie Ketimid, das in Äther ziemlich schwer löslich ist und aus Essigester-Ligroin in strahlig verwachsenen, gelben Prismen erhalten werden kann.

0.1845 g Sbst.: 0.5005 g CO_2 , 0.1015 g H_2O . — 0.1806 g Sbst.: 9.6 ccm N (20°, 771 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (227.11). Ber. C 73.97, H 5.77, N 6.17.

Gef. » 73.98, » 6.15, » 6.28.

Durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen der gelben wäßrigen Lösung des Ketimidsalzes wird in quantitativer Weise das Keton gebildet, wobei sich die Lösung fast entfärbt. Auch das freie Imid zerfällt beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und Benzoorcin. Dieses kann aus Wasser, darinnen es ziemlich schwer löslich ist, in glänzenden geschieferten Tafeln vom Schmp. 141° gewonnen werden. Die bei 78° im Vakuum getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

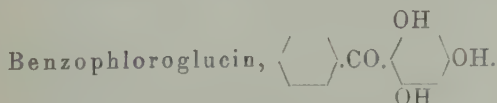
0.1208 g Sbst.: 0.3263 g CO_2 , 0.0586 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (228.10). Ber. C 73.65, H 5.31.

Gef. » 73.67, » 5.43.

Das Benzoorcin gibt ähnlich dem Benzoresorcin mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine sehr intensive rotbraune Färbung. In Natronlauge ist es mit roter Farbe löslich und erleidet darin auch bei längerem Erhitzen keine Veränderung. In Äther, Essigester, Aceton und Alkohol löst es sich leicht, schwerer in Chloroform, Benzol und Toluol, sehr schwer in Petroläther und Ligroin.

Wegen seiner der Bildung des Benzoresorcins und des Orcacetophenons entsprechenden Entstehungsart darf dem Benzoorcin die unsymmetrische 2.4-Dioxy-Anordnung zugewiesen werden.



6 g wasserfreies Phloroglucin und 5 g Benzonitril werden in 30 ccm Äther gelöst und mit 2 g gepulvertem Chlorzink versetzt.

Während beim Durchleiten von Salzsäure letzteres allmählich aufgenommen wird, scheidet sich schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde ein Niederschlag aus, der mehr und mehr die Flüssigkeit erfüllt. Nach 3 Stunden unterbricht man die Reaktion, hebt das Gefäß verschlossen über Nacht auf und übergießt alsdann den Rückstand mit etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure. Das Gemisch wird durch Ausschütteln mit der doppelten Menge Äther von den unveränderten Ausgangsmaterialien befreit und die schwefelsaure Flüssigkeit bis zur Lösung kurz erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Ketimid-Sulfat alsbald krystallinisch in einer Ausbeute von 9 g ab. Aus verdünnter Schwefelsäure läßt es sich zu gelben, glänzenden Prismen umlösen.

Zur Gewinnung des Ketons kocht man das Sulfat etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit der 20-fachen Menge Wasser am Rückflußkühler. Beim Erkalten krystallisiert das bereits reine Benzophloroglucin in prachtvollen zu Warzen vereinten Nadeln aus, denen auch bei Anwendung von schwefliger Säure stets eine gelbliche Färbung anhaftet. Ausbeute etwa 65% der Theorie.

Bei kühler und nicht zu trockner Luft scheint es 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten. Ein im Winter lufttrocken gewordenes Präparat verlor bei längerem Aufbewahren im Exsiccator oder Erhitzen auf 100° die für 1 Mol. berechnete Gewichtsmenge.

2.8343 g Sbst. verloren 0.2039 g (14 Tage lang im Vakuumexsiccator).

Ber. für 1 Mol. Krystallwasser 7.26. Gef. 7.19.

Das Benzophloroglucin schmilzt bei 165° zu einem braunen Öle. Bei 100° getrocknet ergab es die folgenden Zahlen:

0.1343 g Sbst.: 0.3332 g CO_2 , 0.0546 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (230.08). Ber. C 67.80, H 4.38.

Gef. » 67.66, » 4.55.

Das Benzophloroglucin ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem Cotoin. Es ist in Alkohol, Äther, Essigester leicht, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin löslich. Von kochendem Wasser genügen $2\frac{1}{2}$ Tle. zur Lösung, während bei Zimmertemperatur (22°) 310 Tle. Wasser durch 1 Tl. Benzophloroglucin gesättigt werden. Mit Eisenchlorid bewirkt es kräftige Braunrot-Färbung. Wie das Cotoin reduziert es Fehlingsche und ammoniakalische Silbersalz-Lösung und ruft im trocknen Zustand starken Nies- und Hustenreiz hervor. Diese weitgehende Übereinstimmung berechtigt dazu, dem Benzophloroglucin dieselbe Struktur wie dem Cotoin zuzuweisen, d. h. die benzoide Anordnung, die ja auch wegen seiner der Bildung des Benzo-resorcins analogen Genesis zu erwarten war.

Das Benzophloroglucin löst sich in Alkali mit kräftig roter Farbe, wird aber davon beim Erhitzen — schon einstündiges Kochen mit *n*-NaOH genügt — in Phloroglucin und Benzoesäure zerlegt, welcher Vorgang an dem allmählichen Verblässen der Lösung ins Hellgelbe hinein verfolgt werden kann. Dabei entsteht in geringer Menge ein wasserdampfllüchtiges Öl.

Von dem bei 194—195° schmelzenden, durch E. Fischer¹⁾ dargestellten Monobenzoat des Phloroglucins ist es durchaus verschieden. Die Behandlung mit methylierenden Mitteln in äquimolekularer Menge, von welcher sich die Synthese des Kotoins erhoffen ließ, führte bislang nicht zu einheitlichen Produkten.

¹⁾ A. 371, 308.

138. H. Herzfeld: Berichtigung.

(Eingegangen am 14. Juni 1915.)

Ich vergaß in der Arbeit Nr. 105: »Zum Nachweis des Methans. II« zu bemerken, daß der dort beschriebene und gezeichnete Apparat von der Firma Dr. Göckel, Luisenstr. 21, geliefert wurde und durch D. R. G. M. geschützt ist.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

Sitzung vom 28. Juni 1915.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Nachdem das Protokoll der Sitzung vom 14. Juni genehmigt ist, teilt der Vorsitzende der Versammlung mit, daß abermals einige Mitglieder unserer Gesellschaft auf dem Felde der Ehre gefallen sind, und zwar die HHrn.:

W. Reimer, Marburg,
Dr. Aug. Sapper, Ludwigshafen,
Dr. L. Semper, Berlin.

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung der Gefallenen von ihren Sitzen.

Das Eiserne Kreuz I. Klasse erhielt unser Vorstandsmitglied, Hr. W. Nernst, in Anerkennung seiner aufopfernden Tätigkeit für das Vaterland im Dienste der Wissenschaft.

Das Eiserne Kreuz II. Klasse wurde folgenden Mitgliedern verliehen:

Dr. H. Kaufmann, Jena; Melchior Stechow, Leipzig; Dr. Wilh. Walter, Leverkusen.

Von einem holländischen Mitgliede wurde der Gesellschaft bei Gelegenheit seiner Beitragszahlung für die lebenslängliche Mitgliedschaft ein Betrag von Mk. 96.12 für Kriegszwecke zur Verfügung gestellt. Diese Summe ist dem Bankhaus Bleichröder für die Sammlung für erblindete Krieger des Landheeres und der Flotte überwiesen worden.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:
Montgomery, Prof. Dr. J. P., Riehm, Dr. E., Halle a. S.;
Ala, U. S. A.; Pfeiffer, Franz, Frankfurt a. M.
Rack, Dr. E., Halle a. S.;

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Westerlund, A., Physiolog. Inst., Lund, Schweden (durch
B. Holmberg und L. Ramberg);

Holz, Dr.-Ing. W., Bahnhofstr. 2, Godesberg (durch R. Anschütz und H. Meerwein);

Prabhakar, Dr. M., Kurfürstendamm 137, Charlottenburg (durch A. Darapsky und E. Müller).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1880. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage. Herausgeg. von C. Friedheim† und F. Peters. 187. u. 188. Liefg. Heidelberg 1915.
2297. Stock, A., Die Fabrikation der Öllacke und Siccative. Wien und Leipzig 1915.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. H. Pringsheim: Zur Methylierung der Glucosaminsäure. (Ein Weg vom Zucker zum Betain.) — Vorgetragen vom Verfasser.
2. O. Hauser† und H. Herzfeld: a) Krystallisierte Substanzen mit kolloidähnlichen Eigenschaften. b) Über Adsorptionsverbindungen. — Vorgetragen von Hrn. R. J. Meyer.
3. O. Hauser† und H. Herzfeld: Zum Nachweis des Methans. — Vorgetragen von Hrn. R. J. Meyer.

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

139. J. D'Ans und A. Kneip: Über organische Persäuren.

(Eingegangen am 10. Juni 1915.)

1. Über Perameisensäure.

Die ersten mit W. Frey¹⁾ durchgeführten Versuche zur Darstellung von Perameisensäure aus Ameisensäure und 100-prozentigem Hydroperoxyd führten nur bis zu Lösungen mit einem Höchstgehalt von rd. 50% HCO_2H . Auf Grund der Versuchsergebnisse bei der Darstellung der 100-prozentigen Peressigsäure, Perpropionsäure und Perbuttersäure haben wir die Versuche zur Gewinnung von reiner Perameisensäure wieder aufgenommen. Das Prinzip der Dar-

¹⁾ B. 45, 1851 [1912], Dissert., Darmstadt 1914.

stellung ist immer dasselbe. Zu reiner Ameisensäure und etwas Schwefelsäure als Katalysator wird das Hydroperoxyd zugesetzt, das Gemisch eine Weile stehen gelassen, bis sich die Umsetzung bis nahe an den Gleichgewichtszustand vollzogen hat, und dann im Vakuum die Persäure überdestilliert. Ausgehend von dem bei den kinetischen Versuchen über die Bildung der Peressigsäure¹⁾ gefundenen Ergebnis, daß höhere Konzentrationen an Schwefelsäure das Gleichgewicht zugunsten der Persäure verschiebt²⁾, sind die Versuche zur Darstellung von reiner Perameisensäure mit großen Schwefelsäuremengen angesetzt worden. Weiter hat sich aber bei unseren Versuchen noch ergeben, daß ein Überschuß an Hydroperoxyd für die Perameisensäure-Ausbeuten günstig ist. Wenn es auch selbstverständlich ist, daß eine Erhöhung der Hydroperoxyd-Konzentration im Gleichgewichtsgemisch eine relativ höhere Persäure-Konzentration erzeugen muß, so ist es nicht von vornherein sicher, ob die Ausbeute und die Reinheit des bei der Destillation gewonnenen Produktes dadurch wesentlich verbessert wird. So gelangten wir schließlich bei der Destillation eines Gemisches von 20 g Ameisensäure, 25 g Hydroperoxyd und 6.5 g Schwefelsäure, das 2 Stunden gestanden hatte, zu einer ersten Fraktion von 10.6 g mit 89.9 % Perameisensäure und 2.6 % Hydroperoxyd. Die zweite Fraktion von 8.6 g enthielt 74.9 % Perameisensäure und 3.3 % Hydroperoxyd, der Rückstand von 31.6 g 20.4 % Persäure und 31.2 % Hydroperoxyd.

Ein Versuch, die Perameisensäure durch Ausschleudern weiter zu reinigen, ergab kein befriedigendes Ergebnis, da der Schmelzpunkt des Gemisches zu tief, bei etwa -20° , liegt und die Perameisensäure bei diesen Manipulationen rasch zersetzt wird. Auch sind diese Arbeiten mit zu großer Gefahr verbunden, um eine öftere Wiederholung der unsicheren Versuche zu rechtfertigen.

Ein gleich angesetzter zweiter Versuch ergab eine Fraktion von 17.8 g mit 82.8 % Perameisensäure.

Die 90-prozentige Perameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit, die den charakteristischen Persäuregeruch besitzt. Sie ist mit Wasser, Alkohol, Äther mischbar, in Chloroform, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Sie ist leichter flüchtig als Ameisensäure. Ihre Dämpfe reizen stark die Schleimhäute und erzeugen auf der Haut schmerzhaft Entzündungen.

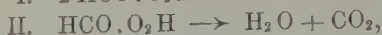
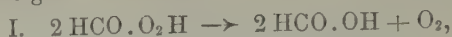
Die Haltbarkeit der Perameisensäure ist eine geringe. Das 89.9-prozentige Präparat hatte nach 24-stündigem Stehen bei 0° nur noch 67.5 %, nach weiteren 24 Stunden 60.8 % Persäure. Der

¹⁾ Z. a. Ch. 84, 145—164 [1913].

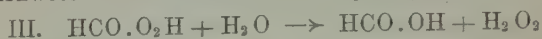
²⁾ l. c. S. 157—158.

Hydroperoxyd-Gehalt war dabei auf 6 und 8 % gestiegen. Andere Präparate verhielten sich ganz ähnlich.

Der Zerfall der Perameisensäure kann nach drei verschiedenen Gleichungen erfolgen:



wozu bei Anwesenheit von Wasser die Hydrolyse:



kommt. Die Zersetzungsprodukte Kohlendioxyd und Sauerstoff sind leicht nachzuweisen. Während die Zersetzung zu Kohlensäure im wesentlichen nur nach Gleichung II vor sich gehen kann, sind für die O_2 -Bildung außer I noch verschiedene Reaktionen denkbar, die aber alle über III als Zwischenreaktion gehen. Wie aus den mitgeteilten Zahlen über die Haltbarkeit der Perameisensäure hervorgeht, herrscht bei konzentrierter Perameisensäure der Zerfall nach Gleichung II und III vor, wobei das durch II gebildete Wasser III ermöglicht.

Ob die Oxydation zu Kohlensäure monomolekular nach Gleichung II verläuft oder bimolekular nach der Gleichung $\text{HCO} \cdot \text{O}_2\text{H} + \text{HCO} \cdot \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{HCO} \cdot \text{OH}$, nach der anwesenden Ameisensäure durch die Perameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert wird, konnte nicht nachgewiesen werden, da es nicht gelang, einen Katalysator zu finden, der nur diese eine Reaktion so weit beschleunigt hätte, daß sie neben den beiden anderen mitverlaufenden meßbar geworden wäre. Wie noch ausführlicher dargetan werden wird, läßt sich der Zerfall nach Gleichung II durch gewisse Katalysatoren bis zur heftigsten Explosion beschleunigen; dies macht es aber sehr wahrscheinlich, daß der spontane Zerfall auch so verläuft und der ganze Vorgang nur in einer Umlagerung der Perameisensäure in die ihr isomere Kohlensäure besteht. Dabei wird viel Wärme frei. Perameisensäure ist eine außerordentlich stark endotherme Verbindung. Die Wärmetönung ihres Zerfalles setzt sich zusammen aus der Verbrennungswärme der Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser = 69.4 Cal., aus der Zersetzungswärme des Hydroperoxydes = 23.0 Cal. und der negativ einzusetzenden Bildungswärme der Perameisensäure aus Ameisensäure und Hydroperoxyd, die wir wegen ihres geringen Betrages¹⁾ ruhig vernachlässigen können. Wir erhalten so in Summa eine Zerfallswärme der Perameisensäure zu Kohlensäure und Wasser von rd. 92 Cal. pro Gramm-Molekül.

¹⁾ Für Peressigsäure wurden 1.6 Cal. pro Mol. berechnet. l. c. S. 159.

Diese hohe Endothermität der Perameisensäure äußert sich am deutlichsten in der Tatsache, daß gewisse feste Stoffe den Zerfall bis zur Explosion beschleunigen können. Verschiedene Stoffe verhalten sich ganz verschieden und es konnte kein direkter Zusammenhang zwischen ihrer Natur und ihrer katalytischen Wirksamkeit gefunden werden. Im Folgenden findet sich eine Zusammenstellung der geprüften Stoffe nach ihrem Verhalten gegen Perameisensäure angeordnet. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß zu 2—3 Tropfen der Persäure auf einem Uhrglase die feste Substanz in kleiner Menge gebracht wurde. Die angewandte Persäure war etwa 60-prozentig. Die Versuche wurden bei 8—10° ausgeführt¹⁾.

a) Ohne Einwirkung sind:

Graphit, gereinigter Lampenruß, Silicium, Schwefel, Jod, Antimon, Zinn, Eisen (Ferrum reductum), Aluminiumoxyd, reines Chromoxyd, Kupfersulfat (wasserfrei), Kaliumchlorat, Ammoniumpersulfat, Hydroxylaminsulfat, Borylphosphat, organische Stoffe wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Naphthalin, Glycerin, Phenol, Weinsäure, Benzoesäure, Campher, Terpentinöl, Stärke, Cellulose.

b) Zersetzung bewirken:

Magnesiumpulver stark, es bildet sich etwas Magnesiumoxyd, durch die entwickelte Wärme verdampft ein Teil der Persäure; Aluminiumpulver schwach; Nickelpulver (durch Wasserstoff reduziert) erst schwach, dann immer heftiger (Formiatbildung); Calciumoxyd bewirkt Zischen; Kupferoxydul wirkt heftig ein unter Bildung von Formiat, in größerer Menge angewandt kommt es wohl infolge lokaler Überhitzungen zum Verpuffen; Kupferoxyd wirkt schwach (Formiatbildung); Bleisuperoxyd stark, unter Formiatbildung, bis zum Verpuffen; Braunstein stark; künstlicher Braunstein bewirkt Verpuffen (keine merkbare Formiatbildung); Iridiumoxyd wie Braunstein; Bariumperoxyd verursacht starke Gasentwicklung, in größerer Menge zugesetzt Verpuffen; Chromsäure bildet zuerst blaue Überchromsäure, dann erfolgt Reduktion; Vanadinsäure zersetzt unter Ozonbildung. Heftig oxydiert werden roter Phosphor, Formaldehyd und Benzaldehyd, Anilin und analoge organische Stoffe.

c) Verpuffen bewirken leicht

Quecksilber, Thalliumpulver, kolloidales Silber, Natriumperoxyd,

d) heftigste Explosion

verursachen Zinkstaub, Bleioxyd, Mennige, Natriumazid. Die Uhrgläser gehen dabei meistens in Trümmer.

¹⁾ Ausführlicher in A. Kneip, Dissert., Rostock 1915, S. 51—62.

Bei diesen Versuchen ist zu berücksichtigen, daß die Erscheinungen, die man beobachtet, sehr abhängig sind von den Versuchsbedingungen; schon bei einer Zimmertemperatur von 20° verlaufen die Zersetzungen bedeutend energischer; noch wesentlich ist die Reinheit der Persäure, mit 90-prozentiger Persäure sind Explosion und Verpuffen viel heftiger. Zinkstaub und Bleioxyd bringen aber noch 45-prozentige Persäure zur Explosion (diese Persäure kann man sich sehr leicht herstellen, wenn man 1 ccm Ameisensäure mit 1 Tropfen reiner Schwefelsäure versetzt, 1 ccm 100-prozentiges Hydroperoxyd hinzugibt und etwa 1—2 Stunden stehen läßt). Auch der Verteilungszustand und die Reinheit der festen Stoffe hat seinen Einfluß, unreine Kohle oder unreines Chromoxyd bewirken Verpuffen.

Augenscheinlich bewirken die meisten der festen Stoffe Zersetzung und Verpuffen der Perameisensäure, weil sie von dieser oxydiert werden und es dabei leicht zur lokalen Erhitzung kommt, das geht wohl auch daraus hervor, daß eine kleine Zeit verstreicht, bis die Verpuffung erfolgt; ziemlich rein katalytisch zersetzend dürften die Stoffe wie Silber, Braunstein, Vanadinsäure wirken. Bei Bleioxyd, Zinkstaub und Natriumazid erfolgt dagegen die Explosion momentan.

Diese Empfindlichkeit der Perameisensäure gegen viele feste Stoffe nötigt beim Experimentieren zur größten Vorsicht und Sauberkeit, größere Mengen werden leichter zur Explosion gebracht als kleinere. Etwa 80-proz. Perameisensäure explodiert bereits beim Erhitzen auf 80—85°.

Eine Beobachtung verdient hier noch erwähnt zu werden. Reines Eisen- und Siliciumpulver sind fast ohne Einwirkung auf konzentrierte Perameisensäure, bringt man jedoch auf 2—3 Tropfen Perameisensäure eine kleine Messerspitze Eisen- oder Siliciumpulver und dann darauf eine Spur Braunsteinpulver, so erfolgt beim Eisen unter Funkensprühen Verpuffen¹⁾, beim Silicium ein scharfer Knall. Hier spielt Braunstein die Rolle eines Initialkatalysators, allein wirkt er nur langsam katalytisch zersetzend.

Von einem besonderen Gesichtspunkte aus ist die Perameisensäure chemisch und physikalisch-chemisch besonders interessant, da sie als Hydroperoxyd-Derivat neben den stark oxydierenden Eigenschaften der Persäuren die reduzierenden der Ameisensäure²⁾ noch

¹⁾ Die Perameisensäure verhält sich also in dieser Beziehung analog wie das Hydroperoxyd.

²⁾ Eine der interessantesten Eigenschaften der Ameisensäure ist ihr katalytischer Zerfall in Wasserstoff und Kohlensäure, auch die Umkehrung dieser Reaktion, die Bildung der Ameisensäure ist bekannt. Beim Hydroperoxyd ist nur die Bildungsreaktion aus Wasserstoff und Sauerstoff bekannt. Es ist uns nicht geglückt, eine katalytische Zersetzung der Perameisensäure unter Wasserstoffentwicklung zu verwirklichen.

aufweisen muß. Es ist uns leider nicht geglückt, eine Reaktion zu finden, bei der die Perameisensäure ihre reduzierenden Eigenschaften betätigt. Nur bei ihrem Zerfall in Kohlensäure und Wasser gehen intramolekular Oxydation und Reduktion vor sich.

2. Peressigsäure.

Das einfachste Verfahren, um zu konzentrierten Lösungen von Peressigsäure zu gelangen, besteht in der Wechselwirkung von Essigsäureanhydrid mit reinem Hydroperoxyd. Man erreicht so Lösungen, die an 50 % Persäure neben Essigsäure und Spuren Hydroperoxyd enthalten. Bei öfterer Wiederholung der Darstellung nach diesem Verfahren von W. Frey¹⁾ hat sich herausgestellt, daß bei nicht genauer Innehaltung der angegebenen Versuchsbedingungen leicht größere Mengen an Diacetylperoxyd entstehen können. Dieses bildet sich besonders dann, wenn man das Hydroperoxyd zu langsam zulaufen läßt oder, wenn durch etwas zu starke Kühlung die Umsetzung zu langsam verläuft. Um solche Zufälligkeiten zu vermeiden, haben wir die Darstellungsmethode etwas abgeändert. Zu einer kleinen Menge der nach der alten Vorschrift dargestellten Peressigsäurelösung läßt man unter Umschwenken oder Rühren und Kühlen mit Eiswasser aus Scheidetrichtern die berechneten Mengen an Hydroperoxyd und Essigsäureanhydrid langsam zufließen und zwar so, daß das Hydroperoxyd stets in geringem Überschuß sei. Nach $\frac{1}{2}$ -ständigem Stehen ist die Umsetzung beendet. Die fast 50-proz. Persäurelösung enthält kaum bestimmbare Mengen Peroxyd.

Beim Arbeiten mit Essigsäureanhydrid verschiedener Herkunft wurde die Beobachtung gemacht, daß einzelne Präparate mit dem H_2O_2 sofort lebhaft reagierten, während bei anderen die Reaktion erst beim Herausnehmen aus dem Eiswasser und Stehen bei Zimmertemperatur eintrat. Dies kann sehr unangenehm werden, da leicht Selbsterhitzung bis zum Sieden eintritt. Explosionen sind uns dabei nicht vorgekommen, wir möchten aber doch vor einer Wiederholung des Experiments warnen. Die reinen Marken an Essigsäureanhydrid sind die reaktionsträgen, man kann sie durch absichtliche Verunreinigung künstlich aktivieren, es genügt dazu eine minimale Menge Schwefelsäure.

Eine so dargestellte 50-proz. Lösung von Peressigsäure ist ausgezeichnet haltbar, nach 14-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur im Tageslicht war eine Abnahme des Persäuregehalts nicht nachweisbar.

¹⁾ B. 45, 1847 [1912].

Wir haben im Laufe der Zeit auch über die Haltbarkeit höherprozentiger Peressigsäuren Daten gesammelt, die interessant genug sind, um hier mitgeteilt zu werden. Die Aufbewahrung der Präparate geschah bei Zimmertemperatur ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen in Flaschen aus R-Glas. Die Flaschen wurden öfters zur Entnahme von Proben geöffnet, so daß Verunreinigung mit kleinen Mengen Staub nicht ausgeschlossen waren.

I.		II.		III.	
Tage	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ %	Tage	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ %	Tage	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ %
0	94.9	0	89.6	0	86.7
14	94.4	—	—	—	—
36	93.8	37	84.1	37	82.3
128	81.6	129	47.2	129	59.6

Stellt man die Resultate graphisch dar, so erkennt man leicht, daß die Abnahme des Persäuregehalts immer rascher wird; je unreiner die Lösung wird, desto rascher zersetzt sich die Persäure.

Wir haben auch einige Versuche angestellt über das Verhalten der Peressigsäure gegen verschiedene feste Stoffe, besonders gegen diejenigen, die Perameisensäure so leicht zur Zersetzung und Explosion bringen können. Nur unbedeutende katalytische Zersetzungen, wie sie fast alle gegen Persäuren indifferenten Stoffe ausüben, wurden beobachtet. Natürlich Stoffe, die energisch von Peressigsäure angegriffen, oxydiert werden, geben zu lebhaften Reaktionen Veranlassung, die durch die dabei entwickelten großen Wärmemengen immer heftiger und heftiger verlaufen. Von den untersuchten Persäuren zeigt die Perameisensäure allein das merkwürdige Verhalten gegen feste Stoffe, dies ist ohne weiteres aus ihrer Konstitution ableitbar, denn sie ist ein Isomeres höheren Energieinhaltes dem System $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ gegenüber.

3. Oxydation einiger organischer Verbindungen durch Peressigsäure¹⁾.

Systematische Versuche über die Oxydationswirkungen der Persäuren sind nur mit der Caroschen Säure durchgeführt worden. Wir haben nun die Oxydation einiger Vertreter verschiedener Klassen organischer Stoffe durch Peressigsäure untersucht, einmal um die Analogie in der Wirkungsweise der organischen und anorganischen Persäuren zu beweisen, andererseits, weil die Peressigsäure ein sehr bequemes und sauber arbeitendes Oxydationsmittel ist. Gegenüber

¹⁾ Ausführlicher in A. Kneip, Dissert., Rostock 1914.

Caroscher Säure hat die Peressigsäure eine ganze Reihe von Vorteilen: sie kann in beliebiger Verdünnung in einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln benutzt werden, wie Wasser, Alkohol, Ester, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform usw., sie ist gut haltbar, wird in wäßriger Lösung nur langsam hydrolysiert, es kann daher auch bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden, dann ist die schwache organische Säure in den allermeisten Fällen unschädlich. Und so zeichnen sich auch die zu beschreibenden Oxydationen durch glatten Verlauf und durch die Reinheit der erhaltenen Produkte aus.

Die Oxydation von Aldehyden¹⁾ zu den entsprechenden Säuren durch Peressigsäure verläuft in vielen Fällen quantitativ nicht nur in Bezug auf den angewandten Aldehyd, sondern auch in Bezug auf die Persäure selbst. So ließen sich glatt oxydieren:

Formaldehyd, Önanthol, Benzaldehyd, Anisaldehyd, *o*-Rhodanbenzaldehyd unter Bildung der entsprechenden Säuren; dagegen lieferte der *p*-Oxybenzaldehyd Hydrochinon resp. seine Oxydationsprodukte Chinhydron und Chinon neben Ameisensäure.

Formaldehyd. 5 g einer 28,2-prozentigen Formaldehydlösung wurden portionenweise mit der berechneten Menge nahe 50-prozentiger Peressigsäure unter Kühlung versetzt und nachdem die Hauptreaktion beendet war, noch auf dem Wasserbade eine Weile erwärmt. Ausbeute titriert 2,18 g. Ameisensäure ber. 2,16 g.

Önanthol. 10 g Önanthol wurden in Äther gelöst und unter Kühlung mit der berechneten Menge Persäure langsam versetzt, dann am Rückflußkühler $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt, Äther und Essigsäure im Vakuum abdestilliert, das Destillat nochmals fraktioniert und die vereinigten Rückstände der Destillation unterworfen. Ausbeute 10 g Heptylsäure = 87,7 % der Theorie vom Sdp. 223—224°.

Benzaldehyd, 5 g wurden ohne Lösungsmittel wie oben oxydiert, das Reaktionsgemisch in Wasser eingegossen, im Eisschrank abgekühlt, die auskrystallisierte Benzoesäure abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5,5 g. Schmp. 120°.

o-Rhodanbenzaldehyd²⁾, 0,8 g wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit der berechneten Menge 50-prozentiger Peressigsäure versetzt, nach $\frac{1}{2}$ Std. mit etwas Alkohol und Wasser versetzt, $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf 60—70° erwärmt. Unter vermindertem Druck wurden Alkohol und Äther abdestilliert, wobei schön gelblich-weiße Krystalle der *o*-Rhodanbenzoesäure auskrystallisierten (Ausbeute 0,85 g), die bei 166° schmolz und mit der auf anderem Wege von P. Friedländer erhaltenen identisch war.

¹⁾ Oxydation von Aldehyden durch Persäuren s. Baeyer und Villiger, B. 33, 1557 [1900]; C. F. Cross, J. Bevan, J. F. Briggs, B. 33, 3132 [1900].

²⁾ Wurde uns von P. Friedlaender gütigst zur Verfügung gestellt. P. Friedlaender und E. Lenk, B. 45, 2083 [1912].

Anisaldehyd. 5 g wurden in 10 cem Alkohol gelöst und dazu 7 g (ber. 6 g) Peressigsäure von 48 % und 20 cem Wasser gegeben. Die Oxydation verläuft träge und wurde durch Erwärmen gefördert. Das Reaktionsprodukt wurde in 200 cem Wasser gegossen, die schwach gelbliche Anissäure in Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure ausgefällt. Ausbeute 5.2 g vom Schmp. 185°.

p-Oxy-benzaldehyd. 5 g wurden in 10 cem Alkohol und 5 cem Eisessig gelöst und dazu 8 g (ber. 6.5 g) 48-prozentiger Peressigsäure und 10 cem Wasser zugesetzt. Nach 24-stündigem Stehen waren 1.1 g Chinhydron abgeschieden, aus der Mutterlauge wurden noch 0.2 g Chindydron und 2.9 g Hydrochinon gewonnen¹⁾. Zum Nachweis der gebildeten Ameisensäure wurde eine mit Bicarbonat neutralisierte Oxydationsflüssigkeit mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und nach Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Lauge neutralisiert, eingedampft und dann die Ameisensäure nachgewiesen.

Die Oxydation primärer Amine zu Nitrosokörpern ist eine für Persäuren charakteristische Reaktion. Die Oxydation primärer Amine durch Peressigsäure macht beim Arbeiten in der Kälte beim Nitrosokörper halt, arbeitet man in sehr konzentrierter Lösung ohne Kühlung, so ist die Reaktion äußerst heftig und es entsteht dann auch die Nitroverbindung. Durch Variieren der Persäuremengen hat man es natürlich in der Hand die Bildung der sekundären Oxydationsprodukte der Amine, Azo- und Azoxykörper, zu begünstigen. Das Auffallende bei unseren Oxydationen mit Peressigsäure ist das Auftreten von relativ großen Mengen von Azoxykörpern. Unter sonst ganz analogen Bedingungen hat Bamberger mit Caroscher Säure bei der Oxydation von Anilin nur Azobenzol erhalten.

Die Oxydation von Aminen durch Peressigsäure ist gekennzeichnet durch die Bildung von nur geringen Mengen von Nebenprodukten, so daß die Trennung der wenigen Hauptprodukte keine Schwierigkeiten verursacht. Nur die Trennung der Azo- von den Azoxykörpern erfordert mehrere fraktionierte Krystallisationen.

Anilin. 3 g wurden in 100 cem Wasser und 16.5 g Bicarbonat, zur Neutralisation der mit dem Oxydationsmittel eingebrachten Säure, gelöst und bei Eiskühlung mit einer Lösung von 12.5 g (ber. 12.1 g) Peressigsäure von 41 %, verdünnt mit 30 cem Wasser, aus einem Scheidetrichter tropfenweise versetzt. Nach 12-stündigem Stehen konnten aus dem Reaktionsgemisch 1.7 g Nitrosobenzol und 1.1 g Azoxybenzol isoliert werden. Azobenzol konnte nicht nachgewiesen werden. In einem kleinen braunen harzigen Rückstand war Chinon an dem Geruch erkenntlich. Die Ausbeute an Nitrosobenzol wird erhöht, wenn man die ganze Persäure rasch zusetzt, so daß primär gebildetes Phenylhydroxylamin sofort weiteroxydiert wird. So wurden aus 3 g Anilin 2.4 g reines Nitrosobenzol und 0.75 g Azoxybenzol erhalten.

¹⁾ s. auch H. D. Dakin, Am. 42, 477. C. 1910, I, 634. Fichter, Z. Ang. 1913, 589.

p-Toluidin 5 g wurden in 100 ccm Wasser gelöst mit Eis versetzt und dazu auf einmal 16 g (ber. 15 g) 48-prozentiger Persäure zugesetzt. Nach und nach wurde mit Bicarbonat neutralisiert, über Nacht stehen gelassen und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthielt 4.1 g Nitrosotoluol, der Rückstand neben wenig Harz 0.8 g Azoxytoluol. Derselbe Versuch mit der Hälfte an Persäure durchgeführt ergab im Destillat 0.7 g Nitrosotoluol, 0.3 g Azoxytoluol und im Rückstand 3.9 g eines durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol trennbaren Gemisches von Azo- und Azoxytoluol.

m-Nitranilin. 5 g in 100 ccm Wasser suspendiert mit 13 g (ber. 11.1 g) 48-prozentiger Persäure oxydiert gab 3.0 g Nitronitrosobenzol und neben wenig Harz 0.9 g Dinitroazoxybenzol. Bei Anwendung von nur 7 g Persäure wurden 0.2 g Nitronitrosobenzol und 4.9 g Dinitroazoxybenzol erhalten.

p-Nitranilin. 5 g gaben 4 g Nitroso- und 0.8 g Azoxykörper, bei Anwendung der Hälfte an Persäure 0.3 g Nitroso- und 5 g Azoxykörper.

Anthranilsäure wurde in warmer alkoholischer Lösung (2.74 g in 50 Alk. mit 6.85 g, ber. 6.35 g Peressigsäure von 48%) oxydiert. Im ganzen wurden erhalten 2.6 g Nitrosobenzoesäure.

Oxydation von Azokörper durch Peressigsäure. Während die Azokörper nur in sekundärer Reaktion (aus Nitrosokörper und Amin entstehen, können sich die Azoxykörper auf zwei Wegen bilden, einmal sekundär durch Wechselwirkung des Nitrosokörpers mit dem zuerst gebildeten Arylhydroxylamin oder durch Oxydation des Azokörpers. Die relativ großen Mengen an Azoxykörpern, die wir bei der Oxydation von primären Aminen fanden, ließen vermuten, daß Peressigsäure besonders leicht die Azokörper zu Azoxykörper oxydiert. Versuche haben dies bestätigt. Der Azokörper wurde in Eisessig warm gelöst und bei etwa 50° mit etwa 50-prozentiger Peressigsäure, mit etwas mehr als der berechneten Menge, oxydiert. Die Farbe der Lösung geht bald von rot in gelb über. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und der Azoxykörper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man kann die Oxydation auch in Alkohol, Chloroform oder anderen organischen Lösungsmitteln ausführen, die Oxydation verläuft aber langsamer.

A. Angeli¹⁾ hat eine Oxydation der Azokörper in Eisessiglösung durch 30-prozentiges Hydroperoxyd beschrieben. Bei dieser Oxydation ist die Zwischenbildung von Persäure sehr wahrscheinlich.

Oxydiert wurden nach dem angegebenen Verfahren:

Azobenzol, *p*-Azotoluol, *m,m'*-Dinitro-azobenzol,
p,p'-Dinitro-azobenzol.

Die Ausbeuten an Azoxykörpern waren sogut wie quantitativ.

¹⁾ R. A. L. [5] 19, I, 793—795 [1910]; C. 1910, II, 731.

Auch die Oxydation von Thiopyrin¹⁾ zu einem Thiopyrintrioxyd²⁾, die am elegantesten mit 30-prozentigem Hydroperoxyd in saurer Lösung verläuft, gelingt durch Peressigsäure in wäßriger Lösung rasch und quantitativ.

140. Håkan Sandqvist: Ein neues Dibrom-phenanthren. Bromierung des Phenanthrens in Eisessig.

(Eingegangen am 8. Juni 1915.)

Von den 25 theoretisch möglichen Dibrom-phenanthrenen sind bisher nur vier sicher bekannt. Wird diesen das hier beschriebene neue vom Schmp. 123° zugesellt, so haben wir nun folgende fünf Dibrom-phenanthrene:

Schmp.	Stellung der Bromatome		Literatur ³⁾
113°	10	?	Werner, A. 321 , 331.
123°	10	?	Sandqvist.
146°	10	3 oder 6	Schmidt, B. 35 , 3571 [1902].
181—182°	10	9	» » 37 , 4404 [1904].
199—200°	2	7	» » 40 , 4562 [1907].

Der neue Körper wurde in den Rückständen nach Bromierung von Phenanthren in Eisessig aufgefunden. Die Analyse und der Umstand, daß er beim Reduzieren Phenanthren gab, bewiesen, daß ein Dibromphenanthren vorlag. Bei der Oxydation erhielt ich ein Monobrom-phenanthrenchinon, woraus erhellt, daß das eine Bromatom in der »Brücke« des Phenanthrenmoleküls stehen muß und somit die Stellung 9 oder 10 einnimmt. Das Monobromphenanthrenchinon schmilzt bei 233—234°, es ist jedoch nicht mit dem von Schmidt⁴⁾ beschriebenen 2-Monobromphenanthrenchinon vom Schmp. 233—234° identisch. Dieses gibt nämlich ein Monoxim vom Schmp. 163—164°⁵⁾, jenes ein Monoxim, das bei 213° unter Zersetzung schmilzt. Um völlig sicher zu sein, stellte ich auch das 2-Monobromchinon genau nach Schmidt dar. Das von mir dabei erhaltene Präparat schmolz bei 232—233°, Mischungen der beiden Chinone 20—30° niedriger. Die Farben der beiden Chinone sind auch verschieden. Das 2-Bromchinon ist orangerot, das neue Bromchinon ist goldgelb mit einem Stich ins Braune und sehr hohem Metallglanz.

¹⁾ A. Michaelis, A. **320**, 1.

²⁾ l. c. S. 18.

Weitere Literaturangaben findet man in den tabellarischen Übersichten der Phenanthrenderivate von Kunz (1902) und von Sandqvist (1913).

⁴⁾ B. **37**, 3558 [1904]. ⁵⁾ Ebenda 3560.

Da noch zwei Isomere bekannt sind, kennt man somit nun sämtliche vier theoretisch mögliche Monobromphenanthrenchinone:

Chinons	Schmelzpunkt des Monoxims	Stellung des Bromatoms	Literatur ¹⁾
126 ⁰	—	1 oder 4	Werner, A. 322 , 170.
233—234 ⁰	213 ⁰ Zers.	1 oder 4	Sandqvist.
233—234 ⁰	163—164 ⁰	2	Schmidt, B. 37 , 3558 [1904].
268 ⁰	198 ⁰	3	» » 37 , 3571 [1904].

Über die Stellung des Bromatoms in dem neuen Bromchinon kann nichts anderes mit Gewißheit gesagt werden, als daß es die Stellung 2 oder 3 nicht einnimmt, denn das neue Monobromchinon ist ja von den früher bekannten 2- und 3-Monobromphenanthrenchinonen verschieden. Daher bleiben nur die Stellungen 1 und 4 übrig und man kann die Verbindung 1- oder 4-Monobromphenanthrenchinon nennen.

Dasselbe gilt auch für Werners Bromchinon. Welchem von diesen die eine oder andere Konstitution zukommt, muß vorläufig unentschieden gelassen werden.

In der dem neuen Chinon zugrunde liegenden Verbindung, dem 10-?-Dibromphenanthren vom Schmp. 123⁰, kann somit das nicht in der Brücke stehende Bromatom die Stellungen 1 oder 4 einnehmen, aber auch die mit diesem in dem Chinon gleichwertigen Stellungen 8 oder 5, die in dem einseitig brückensubstituierten Körper nicht mit 1 und 4 gleichwertig sind. Wenn man somit die Stellung des Brücken-Bromatoms 10 nennt, kann das zweite Bromatom die Stellungen 1, 4, 5 oder 8 einnehmen, die Stellungen 2, 3, 6, 7 und 9 sind ausgeschlossen.

Bromierung von Phenanthren in Eisessig.

Um größere Mengen 10-Bromphenanthren darzustellen, behandelte ich Phenanthren von Kahlbaum, Schmp. 95—96⁰, folgendermaßen mit Brom in Eisessig: 50 g Phenanthren, in etwa 700 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 90 g Brom tropfenweise bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Nach einigen Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert. Dieser besteht aus feinkrystallinischem Dibromid und einer darüber liegenden späteren Krystallisation von großen Blättern, die gesondert aufgesammelt werden und aus Dibromfluoren (Schmp.

¹⁾ Siehe weiter die oben erwähnte tabellarische Übersicht von Sandqvist. Kunz erwähnt ein Monobromphenanthrenchinon vom Schmp. 222⁰, dieses findet man nicht in der von ihm zitierten Dissertation von Ney, dagegen das oben erwähnte Bromchinon vom Schmp. 126⁰, welchem dort der Schmp. 129⁰ erteilt wird.

163%) bestehen. Zu der Mutterlauge wurden darauf noch 50 g Phenanthren zugesetzt, die in 300 ccm lauwarmem Eisessig gelöst waren, und die Bromierung jetzt mit nur 75 g Brom vorgenommen. Dies wurde mit immer geringeren Mengen neuen Eisessigs (300—70 ccm) und Brom (90—60 g) noch achtmal wiederholt, somit insgesamt 500 g Phenanthren verarbeitet. In dieser Weise gelang es, unter verhältnismäßig geringem Aufwand an Lösungsmittel (insgesamt 1800 ccm) und Brom (680 g) eine ziemlich gute Ausbeute von Phenanthrendibromid zu erzielen, das durch Erwärmen in 520 g rohes 10-Bromphenanthren übergeführt wurde. Dies entspricht einer Ausbeute von 72%. Die hauptsächlich Dibromfluoren enthaltende Krystallisation wog 87 g. Das 10-Bromphenanthren kann nach Destillation im Vakuum am besten durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt werden.

Von den Nebenprodukten bei dieser Reinigung wurden weitere Mengen Dibromfluoren und das schon von Hayduck¹⁾ erwähnte dunkelgefärbte (rotbraune), ziemlich leichtflüssige Öl isoliert, dessen Zusammensetzung genau mit der eines Monobromphenanthrens übereinstimmt, und das bei der Oxydation ein Gemisch von Chinonen gibt.

Aus der von Brom stark gefärbten Eisessig-Mutterlauge hatte sich nach mehreren Monaten eine feste Substanz ausgeschieden, die in Benzol sehr leicht löslich war. Durch fraktionierte Krystallisation in Benzol konnten als schwer löslicherer Körper einige Gramm des so gleich zu besprechenden Dibromphenanthrens, als leicht löslicherer ein Öl erhalten werden. Dieses Öl wurde auch neben Anthrachinon²⁾ aus einem mit Wasser aus der Eisessiglösung gefällten butterähnlichen Körper erhalten. Die Zusammensetzung dieses heller rotbraunen und sehr zähen Öles entsprach ziemlich genau der eines Dibromphenanthrens. Bei der Oxydation wurde eine Mischung von Chinonen erhalten.

10,?-Dibrom-phenanthren.

Über die Konstitution dieser Verbindung siehe oben. Sie ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Eisessig und Alkohol und krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 123° schmelzen. Sie ist insofern wie viele andere Phenanthrenderivate dimorph. Wenn ihre Schmelze bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt, so hat die feste Substanz einen niedrigeren Schmelzpunkt. Setzt man die Schmelzpunktprobe bei niedriger Temperatur in das Temperaturbad ein und erhitzt, so kommt dieser niedrigere Schmelzpunkt nicht zum Vorschein, die

¹⁾ A. 167, 182 [1873].

²⁾ Vergl. Werner, A. 321, 332 [1902].

Substanz schmilzt bei 123°. Setzt man dagegen die erstarrte Substanz in ein Bad von z. B. 120° oder 110°, so schmilzt sie. Durch Ausprobieren bei immer niedrigeren Temperaturen wurde der Schmelzpunkt der labilen Form bei etwa 106° gefunden.

Beim Schmelzen mit Kali (250°) gibt das Dibromphenanthren einen bromfreien, phenolartigen Körper, der wegen Mangels an Material nicht näher untersucht werden konnte. Beim mehrstündigen Kochen mit alkoholischem Ammoniak und Zinkstaub entsteht Phenanthren.

0.1989 g Sbst.: 0.3663 g CO₂, 0.0434 g H₂O, 0.0947 g Br. — 0.2605 g Sbst.: 0.4769 g CO₂, 0.0571 g H₂O, 0.1240 g Br.

C₁₄H₈Br₂. Ber. C 50.0, H 2.4, Br 47.6.

Gef. » 50.2, 49.9, » 2.4, 2.5, » 47.6, 47.6.

Eine Pikrinsäureverbindung konnte weder in Alkohol noch in Benzol erhalten werden.

1- oder 4-Monobrom-phenanthrenchinon.

1.25 g Dibromphenanthren vom Schmp. 123° wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und zu der heißen Lösung allmählich 1.5 g Chromsäure gesetzt. Dann wurde noch 5—10 Minuten gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte das Chinon schon fast rein. Aus Eisessig umkrystallisiert, stellt es eine goldgelbe, etwas braune und stark metallglänzende Masse von stark verfilzten, breiten Nadeln oder langen Blättern dar. Schmp. 233—234°.

0.1554 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.0350 g H₂O, 0.0438 g Br.

C₁₄H₇O₂Br. Ber. C 58.5, H 2.5, Br 27.9.

Gef. » 58.2, » 2.5, » 28.2.

1- oder 4-Monobrom-phenanthrenchinon-9- oder -10-monoxim.

0.55 g fein gepulvertes Chinon wurden mit einer Lösung von 0.25 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 25—30 ccm Alkohol eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen krystallisierten 0.4 g des Monoxims, das schon rein war. Aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisiert, bildete es eine musivgoldähnliche Masse kleiner Krystallblätter, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen.

0.1896 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₄H₈NO₂Br. Ber. N 4.6. Gef. N 4.8.

Universitätslaboratorium Upsala.

141. Fr. Fichter und Rudolf Schonlau: Über *m*-Nitro-rhodan-benzol und verwandte Verbindungen.

(Eingegangen am 10. Juni 1915.)

Zur Vervollständigung der Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-, 4-Nitro- und 2,4-Dinitro-rhodan-benzol von Fr. Fichter und Theodor Beck ¹⁾ haben wir das *m*-Nitro-rhodan-benzol dargestellt und der elektrolytischen Reduktion unterworfen.

m-Nitro-rhodan-benzol.

Die Darstellung aus diazotiertem *m*-Nitroanilin durch Einwirkung von Rhodanwasserstoff und Cuprorhodanid verläuft viel weniger glatt als die Gewinnung der beiden Isomeren ²⁾; das unter Stickstoffentwicklung sich abscheidende und mit Äther ausgezogene Rohprodukt ist ein dickflüssiges, dunkles Öl, das entweder durch Destillation unter vermindertem Druck (Sdp. 180° unter 15 mm) oder durch Übertreiben mit Wasserdampf und Aussalzen des Destillates mit Kochsalz, aber in beiden Fällen nicht ohne Verlust infolge Zersetzung gereinigt wird.

Das *m*-Nitro-rhodan-benzol (Formel I) bildet weiße verfilzte Nadeln; es läßt sich aus Alkohol oder noch vorteilhafter aus Petroläther, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisieren, ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Wasser, und schmilzt bei 56°. Der Schmelzpunkt liegt also bei der *meta*-Verbindung erheblich niedriger als beim *o*-Nitro-rhodan-benzol (Schmp. 132.5°) und beim *p*-Nitro-rhodan-benzol (Schmp. 133°), ein Verhalten, das auch bei anderen Schwefelverbindungen, z. B. bei den drei Thio-kresolen oder bei den drei Amino-phenyl-mercaptanen, beobachtet wird.

$C_7H_4O_2N_2S$. Ber. N 15.59, S 17.80.

Gef. » 15.76, » 17.97.

Elektrolytische Reduktion des *m*-Nitro-rhodan-benzols.

Reduziert man 4.5 g (= $\frac{1}{40}$ Mol.) *m*-Nitro-rhodan-benzol in 50 ccm etwa 7-fachnormaler alkoholischer Salzsäure in einer Tonzelle an einer kolbenförmigen Bleirührerkathode mit der Stromdichte 0.044 bis 0.066 Amp/qcm und mindestens dem Doppelten der nach der Gleichung:



berechneten Strommenge bzw. mit einem so großen Stromüberschuß, daß die anfänglich hellgelbe Farbe vollständig verschwindet, so läßt sich der Erfolg der beabsichtigten Reduktion durch das Auftreten der

¹⁾ B. 44, 3636 [1911].

²⁾ H. A. Müller, Ztschr. f. Farben-Industrie 5, 357 [1906].

Mercaptanreaktionen feststellen. Man läßt die filtrierte Lösung einige Tage stehen oder oxydiert sie mit Ferrichlorid; dadurch scheidet sich das salzsaure Salz des 3,3'-Diamino-diphenyldisulfids (Formel II) aus, das durch Überführung in das bei 213° schmelzende ¹⁾ 3,3'-Di-acetamino-diphenyldisulfid identifiziert wird.

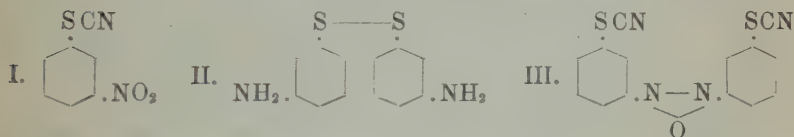
$C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$. Ber. N 8.43, S 19.30.

Gef. » 8.81, » 19.53.

Auch an Kupferkathoden verläuft die Reduktion in der gleichen Richtung, wenn man hohe Säurekonzentration, genügende Stromdichte und große Stromüberschüsse anwendet. Reduziert man dagegen an einer kolbenförmigen Kupferrührerkathode in nur doppeltnormaler, alkoholischer Salzsäure mit 0.044 Amp/qcm, so scheidet sich im Verlauf des Versuches das *m*-Rhodan-azoxybenzol (Formel III) in gelben Flocken ab und wird dann nicht mehr weiter reduziert. Aus Alkohol krystallisiert, bildet der Körper gelbe kleine verfilzte Nadeln vom Schmp. 96°, die in konzentrierter Schwefelsäure langsam eine rotviolette Färbung geben.

$C_{14}H_8ON_4S_2$. Ber. N 17.95, S 20.54.

Gef. » 17.72, » 21.26, 20.91.



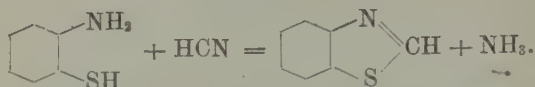
Die elektrolytische Reduktion des *m*-Nitro-rhodan-benzols ergibt, wie aus obigen Beobachtungen hervorgeht, nicht so interessante Produkte wie die Reduktion der beiden Isomeren; doch wird der früher aufgestellte Satz auch hier bestätigt, daß an Bleikathoden sowohl die Nitrogruppe als die Rhodangruppe reduziert werden, während an Kupferkathoden bei nicht allzu großen Stromüberschüssen nur die Nitrogruppe angegriffen wird und die Rhodangruppe erhalten bleibt.

μ -Amino-benzothiazol aus *o*-Nitro-rhodan-benzol.

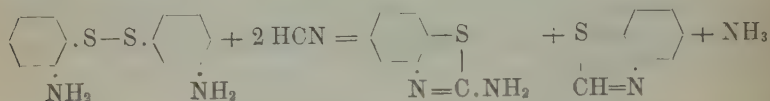
Bei der elektrolytischen Reduktion des *o*-Nitro-rhodan-benzols haben wir den oben angeführten Satz dazu benutzt, um die Bildung des μ -Amino-benzothiazols an Bleikathoden durch zuerst erfolgende reduzierende Aufspaltung in *o*-Amino-phenylmercaptan und Cyanwasserstoff und daran anschließenden Thiazol-

¹⁾ Hugo Siebenbürger, Dissert. Basel 1908, S. 19; Th. Zincke und Joh. Müller, B. 46, 784 [1913] geben als Schmp. 210° an.

ringschluß zu erklären¹⁾. Aber dieser Hypothese stand eine Beobachtung A. W. v. Hofmanns entgegen, der durch Einwirkung von Blausäure auf *o*-Aminophenylmercaptan Benzothiazol und Ammoniak und nicht μ -Amino-benzothiazol und Wasserstoff erhalten hat²⁾:



Es ist uns nun gelungen, den Widerspruch zu beseitigen. Im Gegensatz zum *o*-Amino-phenylmercaptan kondensiert sich nämlich das 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid mit Cyanwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure zum μ -Amino-benzothiazol, neben welchem noch Benzothiazol erhalten wird, so daß die Reaktion sich also nach dem Schema:



abspielt. An der Bleikathode wird demnach in der Tat aus *o*-Nitrorhodan-benzol zuerst *o*-Amino-phenylmercaptan neben Cyanwasserstoff gebildet. Unter dem oxydierenden Einfluß noch unangegriffenen *o*-Nitrorhodan-benzols oder daraus intermediär entstandener Nitrosoverbindung wird aber das Mercaptan zum Disulfid oxydiert; der Säuregehalt des Elektrolyten hält die Kondensation des *o*-Aminophenylmercaptans, die am besten in neutraler Lösung gelingt, zurück, dagegen fördert er die Kondensation des 2,2'-Diaminodiphenyldisulfids, wie wir durch Vergleichsversuche fanden. So kommt es, daß unter den Bedingungen der Elektrolyse im wesentlichen μ -Aminobenzothiazol neben etwas 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid erhalten wird.

Die Feststellung dieses Reaktionsverlaufes ist nicht nur für die Aufklärung der elektrolytischen, sondern auch für die der rein chemischen Reduktion *o*-nitrierter Rhodanbenzole wichtig, wo die μ -Aminobenzothiazol-Bildung zuerst beobachtet wurde³⁾.

2,2'-Diamino-diphenyldisulfid und Cyanwasserstoff.

124 g 2,2'-Diamino-di-phenyl-disulfid, dargestellt nach A. W. v. Hofmann⁴⁾, wurden in 20 ccm 2*n*-Schwefelsäure gelöst, mit der Lösung von 0.65 g Kaliumcyanid in einigen Tropfen Wasser versetzt und im Einschmelzrohr einen Tag lang auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung

¹⁾ Fichter und Beck, B. **44**, 3639 [1911].

²⁾ B. **13**, 1238 [1880].

³⁾ H. A. Müller, a. a. O.

⁴⁾ B. **13**, 1236 [1880]; **20**, 2260 [1887].

mit Natronlauge alkalisiert, wodurch sofort das feste μ -Amino-benzothiazol ausfällt, das, aus Wasser umkrystallisiert, durch den Schmp. 120°, durch die violette Färbung der wäßrigen Lösung mit Chlorkalk und durch seine Zusammensetzung erkannt wird.

$C_7H_6N_2S$. Ber. S 21.33. Gef. S 21.24.

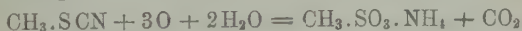
Das Filtrat von der Fällung des μ -Amino-benzothiazols gibt bei der Destillation mit Wasserdampf eine kleine Menge des öligen, charakteristisch chinolinartig riechenden Benzothiazols.

Elektrolytische Oxydation organischer Rhodanverbindungen.

Da Fr. Fichter und W. Wenk¹⁾ das Äthyl-rhodanid durch elektrolytische Oxydation ziemlich glatt in Äthyl-sulfonsäure überführen konnten, haben wir nunmehr die Reaktion ausgedehnt auf Methyl-rhodanid und Methylen-rhodanid. Doch stießen wir auf Hindernisse bei der Durchführung der Oxydation; denn während die zu erwartenden Sulfonsäuren den bekannten chemischen Oxydationsmitteln (Salpetersäure, Chlor, Chromsäure, Permanganat) gegenüber eine bemerkenswerte Beständigkeit aufweisen, werden sie an einer Platinanode angegriffen, und unter den Bedingungen, unter denen sie aus den Rhodaniden entstehen, z. T. wieder zerstört.

Von aromatischen Rhodaniden untersuchten wir Phenyl-rhodanid und o-Nitro-rhodan-benzol auf ihr Verhalten an der Anode; allein bei diesen ist der Verlauf der Reaktion noch weniger glatt, indem der aromatische Kern mit angegriffen wird²⁾ und harzartige, schlecht charakterisierbare Produkte entstehen.

7.3 g Methyl-rhodanid, gelöst in einer Mischung von 150 ccm 50-proz. Essigsäure und 20 ccm konzentrierter Salzsäure, werden bei einer Temperatur von 30—40° an einer Platindrahtnetz-Anode mit der berechneten Strommenge nach der Gleichung:



oxydiert. Eine Tonzelle ist unnötig, als Kathode dient ein Platinblechstreifen. Nach beendeter Oxydation wird die Lösung durch Eindampfen von Salzsäure und Essigsäure befreit und so lange mit Bariumcarbonat behandelt, bis kein Ammoniak mehr entweicht, wobei auch die entstandene Schwefelsäure entfernt wird. So entsteht das Bariumsalz der Methan-sulfonsäure in einer Ausbeute von 70% der berechneten Menge.

$(CH_3.SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. Ba 38.75, H_2O 7.63.
Gef. » 38.82, » 7.97.

6.5 g Methylen-rhodanid, gelöst in 25 ccm Eisessig und 150 ccm 2*n*-Salzsäure, wird an einer Platindrahtnetz-Anode mit der berechneten Strom-

¹⁾ B. 45, 1373 [1912].

²⁾ Fr. Fichter und R. Stocker, B. 47, 2003 [1914].

menge oxydiert; unerwünschte Reduktion wird durch Anwendung einer Tonzelle vermieden. Der Elektrolyt wird durch Abdampfen von Salzsäure und Essigsäure befreit und in konzentrierter wäßriger Lösung mit Bariumchlorid gefällt. Aus dem Niederschlag wird das in heißem Wasser lösliche Bariumsalz der Methan-disulfosäure durch Auskochen ausgezogen und von reichlich vorhandenem Bariumsulfat getrennt. Die Ausbeute beträgt nur 50% der Theorie infolge der Zerstörung eines großen Teiles der Methylen-disulfonsäure an der Anode¹⁾.

$\text{CH}_3(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 39.52, H_2O 10.38.

Gef. » 39.42, » 10.24.

Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, April 1915.

142. Julius Meyer und Karl Heider: Über die Darstellung von selensaurem Natrium und von Selensäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1915.)

Die folgende Untersuchung haben wir vorzeitig unterbrechen müssen, da der eine von uns ins Feld zog, und wir veröffentlichen sie in diesem unvollendeten Zustande, da eine Fortsetzung der Untersuchung noch unbestimmte Zeit auf sich warten lassen muß.

Die Darstellung größerer Mengen von Selensäure, von der wir erhebliche Quantitäten zu einer anderen Arbeit benötigten, ist bisher mit Schwierigkeiten verknüpft gewesen, weshalb wir neue Wege suchten, die im Folgenden beschrieben sind. Wir gingen stets von Seliendioxyd aus, das wir durch Einwirkung von verschiedenen starken Oxydationsmitteln in Selensäure oder ihre Salze zu verwandeln suchten. Das Seliendioxyd wurde aus gefälltem Selen durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure gewonnen und nach der Methode von Julius Meyer und Josef Jannek gereinigt und umsublimiert²⁾.

I. Oxydation von SeO_2 mit Natriumsuperoxyd.

Zur Darstellung von Natriumselenat hat sich das Natriumsuperoxyd nach unseren Erfahrungen sehr gut bewährt und dürfte die bisher für diesen Zweck verwendeten Oxydationsmittel an Einfachheit der Ausführung und Wirksamkeit bei weitem übertreffen. Zur Dar-

¹⁾ Vergl. Fichter, Z. El. Ch. 20, 471 [1914]; dieselbe Schwierigkeit tritt aber auch bei der Oxydation des Methylen-rhodanids mit Salpetersäure auf, J. Lermontoff, B. 7, 1282 [1874].

²⁾ B. 46, 2876 [1913].

stellung von selensaurem Natrium nach diesem Verfahren wird einfach eine bestimmte Menge Selendioxyd mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumsuperoxyd gemischt und in einem Porzellantiegel vorsichtig erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt unter starker Erwärmung eine heftige Reaktion ein, wobei sich eine hellbraune Schmelze bildet, die aber fast weiß erstarrt. Diese Schmelze, die zum größten Teile aus Na_2SeO_4 besteht, wird in Wasser gelöst und mit Kohlendioxyd behandelt, um das überschüssige Na_2O_2 , ferner das entstandene NaOH und das aus dem Porzellantiegel stammende Aluminiumhydroxyd zu fällen. Nach dem Abfiltrieren des so ausgeschiedenen Niederschlages wurde das klare Filtrat auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft, worauf die erhaltenen Krystalle nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Während der letzten Krystallisation wurde die Temperatur stets über 30° gehalten, um die Bildung von krystallwasserhaltigem Salz zu vermeiden. Die erhaltenen klaren Krystalle erwiesen sich nach dem Trocknen im Exsiccator als wasserfrei. Daß sich bei der beschriebenen Oxydation das Na-Salz der Selensäure gebildet hat, zeigt sich darin, daß eine klare Lösung dieses Produktes mit Bariumchlorid und Salpetersäure einen weißen Niederschlag liefert, der aus Bariumselenat besteht. Die nach einmaligem Umkrystallisieren erhaltenen Krystalle bestehen zu rd. 80 % aus Na_2SeO_4 . Ein Teil dieses rohen Salzes wurde nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert und dann analysiert. Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge des Salzes in wenig Wasser aufgelöst und in der Wärme mit konzentrierter Salzsäure behandelt, wodurch das Selenat zu Selenit bzw. zu seleniger Säure reduziert wird¹⁾. Die so behandelte Lösung wurde dann nach der von Julius Meyer und Josef Jannek²⁾ angegebenen Methode mittels Hydrazinsulfats zu Selen reduziert, das im Gooch-Tiegel gewogen wurde.

0.0791 g Sbst.: 0.0324 g Se.

Ber. Se 41.8. Gef. Se 41.0.

Um die Ausbeute bei diesem neuen Verfahren festzustellen, wurde eine genau gewogene Menge SeO_2 mit etwas mehr als der berechneten Menge Na_2O_2 in der oben beschriebenen Weise oxydiert, worauf die Schmelze in heißem Wasser gelöst und in salpetersaurer Lösung mit BaCl_2 als Bariumselenat gefällt wurde. Aus der Menge des so erhaltenen BaSeO_4 berechnet, betrug die Ausbeute an Selensäure bzw. an selensaurem Natrium bei dem einen Versuche 80 %, bei einem zweiten Versuche 78 % der angewandten Menge SeO_2 . Die Ausbeute kann zweifellos noch gesteigert werden, wenn

¹⁾ Mitscherlich und Nitzsch, Pogg. Ann. 9, 630 [1827].

²⁾ Z. a. Ch. 83, 51 [1913].

man die bei der heftigen Reaktion durch Verspritzen und Verdampfen eintretenden Verluste durch eine bessere Apparatur vermeidet.

Was die Einfachheit, Schnelligkeit der Ausführung dieser Oxydationsmethode, sowie die Ausbeute anbetrifft, so dürfte sie wohl allen anderen überlegen sein.

II. Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Um bei der Gewinnung der reinen Selensäure den Umweg über das Natriumsalz zu vermeiden, versuchten wir das SeO_2 mit 30-proz. H_2O_2 zu oxydieren und erzielten auch hierbei befriedigende Ergebnisse.

0.6 g SeO_2 wurden auf dem Wasserbade mit 1 g Perhydrol erwärmt. Unter Sauerstoffentwicklung geht das Selendioxyd hierbei in Lösung. Die entstandene Selensäure wurde aus salpetersaurer Lösung mit BaCl_2 als Bariumselenat ausgefällt und zur Wägung gebracht. Durch einmaliges Eindampfen mit etwas mehr als der notwendigen Menge H_2O_2 waren 47 % der angewendeten Selendioxydmenge in Selensäure übergeführt worden.

Bei zweimaligem Eindampfen mit je der berechneten Menge H_2O_2 stieg die Ausbeute auf 70 % H_2SeO_4 .

Bei einem dritten Versuche dampften wir eine kleine Menge SeO_2 mit einem großem Überschuß Perhydrol ein und zwar zuerst auf dem Wasserbade, dann auf freier Flamme, bis sich weiße Dämpfe entwickelten. Es blieb eine dicke, farblose Flüssigkeit zurück, die beim Abkühlen nicht erstarrte. Nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd ging sie aber in eine feste, weiße Masse über, die wir noch nicht weiter untersuchen konnten, die aber höchstwahrscheinlich aus fester Selensäure bestehen dürfte.

III. Oxydation durch anodische Elektrolyse.

Mit der anodischen Oxydation der selenigen Säure hat sich bisher, wie es scheint, nur Th. Glauser beschäftigt¹⁾. Jedoch gibt er keine quantitativen Angaben, sondern nur günstige Arbeitsbedingungen an: eine konzentrierte Lösung von SeO_2 in konzentrierter Salpetersäure. Diese allgemeine und wenig bestimmte Angabe muß aber noch genauer geprüft werden. Denn im Gegensatz dazu erhielten wir mit einer etwas verdünnteren Salpetersäure ($1\text{HNO}_3 + 0.5\text{H}_2\text{O}$) bessere Ausbeuten an Selensäure als bei Anwendung von konzentrierter HNO_3 .

Im Folgenden ist ein Versuch wiedergegeben, bei dem 3.2 g SeO_2 in 30 ccm konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 auf-

¹⁾ Ch. Z. 1907, 630.

gelöst worden waren. Als Anode diente ein Platinblech von 6 qcm Oberfläche, als Kathode ein Platindraht. Die Temperatur betrug 70—80°, die Spannung stets 8 V. Um den Fortgang der anodischen Oxydation kennen zu lernen, wurde zu bestimmten Zeiten mittels einer 1 ccm-Pipette etwas elektrolysierte Lösung entnommen, in reines Wasser gegeben und dann mit Bariumchlorid versetzt, worauf das ausgefällte Bariumselenat abfiltriert und nach dem Trocknen zur Wägung gebracht wurde. Die genaueren Versuchsverhältnisse sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

Tabelle I.

Dauer	Stromstärke	Temperatur	BaSeO ₄ in 1 ccm Lösung	H ₂ SeO ₄ in 1 ccm Lösung	Strom- ausbeute
Min.	Amp	°	g	g	%
15	2.4	55°	0.004	0.002	1
45	3.4	55°	0.036	0.019	3.6
75	3.6	70°	0.077	0.040	3.6
90	3.6	80°	0.109	0.056	6.9
111	3.5	80°	0.155	0.080	8.3
136	3.5	70°	0.187	0.097	3.5
161	3.4	70°	0.219	0.113	4.6
261	3.4	60°	0.348	0.180	4
470	3.3	70°	0.393	0.203	0.7

Die Stromausbeute ist in Fig. 1 noch einmal graphisch wiedergegeben.

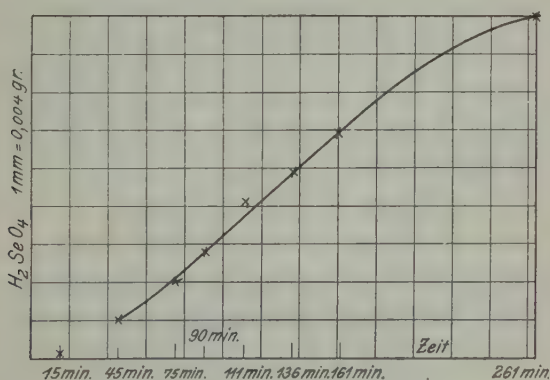


Fig. 1.

Die gebildete Selensäure scheint autokatalytisch weiter zu wirken und die Bildung der Selensäure zu begünstigen, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. Es waren 1.6 g SeO_2 in 15 ccm konzentrierter

HNO₃ aufgelöst worden, worauf der Lösung 6 Tropfen einer verdünnten Selensäurelösung zugefügt wurden. Das Ergebnis der Elektrolyse ist in folgender Tabelle enthalten, die in Fig. 2 noch einmal graphisch wiedergegeben ist.

Tabelle II.

Dauer	Stromstärke	Temperatur	BaSeO ₄ in 1 ccm Lösung	H ₂ SeO ₄ in 1 ccm Lösung	Strom- ausbeute
Min.	Amp		g	g	%
0	—	—	0.010	0.005	—
15	3.2	75°	0.031	0.016	8
32	3.1	65°	0.083	0.043	12
52	3.0	75°	0.127	0.066	9
90	2.9	75°	0.250	0.129	10

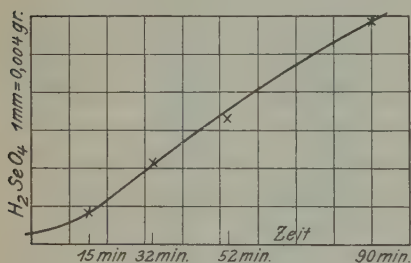


Fig. 2.

Ein Vergleich der beiden Tabellen zeigt deutlich, daß die anodische Bildung von Selensäure durch die Anwesenheit einer kleinen Menge dieser Säure erheblich beschleunigt wird. Nach 15 Minuten haben sich in der reinen SeO₂-Lösung nur 0.002 g H₂SeO₄ in 1 ccm gebildet, in der H₂SeO₄-haltigen Lösung

aber unter sonst gleichen Umständen 0.16—0.005 = 0.011 g H₂SeO₄. Nach 90 Minuten sind die betreffenden Werte sogar auf 0.056 und 0.129—0.005 = 0.124 g H₂SeO₄ gestiegen. Wie dieser günstige autokatalytische Einfluß zu erklären ist, können wir noch nicht mit Sicherheit sagen. Darüber wird die Fortsetzung unserer Versuche hoffentlich Klarheit schaffen.

143. Hans Pringsheim: Zur Methylierung der Glucosaminsäure. (Ein Weg vom Zucker zum Betain.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

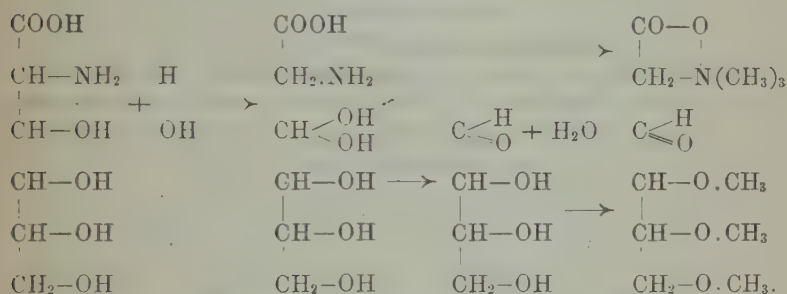
(Eingegangen am 14. Juni 1915;

vorgetragen in der Sitzung am 28. Juni 1915 von H. Pringsheim.)

Bei der Alkylierung von Aminosäuren mit Dimethylsulfaten ist im allgemeinen ein Eintritt der Methyl- oder Äthylgruppe am Stickstoff zu beobachten, ohne daß eine Loslösung der Aminogruppe vom Kohlenstoffskelett eintritt. Man kann so zu den Betainen gelangen.

Eine Ausnahme machte die Asparaginsäure; bei ihrer Alkylierung mit Dimethyl- oder Diäthylsulfat wird Fumarsäure gebildet, während die Aminogruppe als Trimethyl- resp. Diäthylamin abgespalten wird¹⁾.

Eigenartig ist das Ergebnis der Methylierung der Glucosaminsäure. Es findet hierbei eine Spaltung des Moleküls statt, derart, daß die alkylierte Aminogruppe im Betain der Amino-essigsäure, dem gewöhnlichen Betain, wieder aufgefunden wird, während der Rest des Zuckermoleküls sich in einen nicht krystallisierenden Sirup verwandelt. Man muß annehmen, daß die Sprengung durch Hydrolyse in der folgenden Art bewirkt wird:



Auf diese Weise würde neben dem Betain eine Tetrose entstehen. In der Tat konnte die Anwesenheit eines reduzierenden Körpers durch Fehlingsche Lösung nachgewiesen werden. Die Isolierung der Tetrose in Gestalt eines Osazons gelang jedoch nicht. Vermutlich hat, wenigstens teilweise Methylierung der Hydroxylgruppen des Zuckers stattgefunden, da ja eine Methylierung von Zuckern mit Dimethylsulfat nach den neuen Untersuchungen von Haworth²⁾ erreichbar ist.

Die Umwandlung eines Derivates der Glucose, wie es die Glucosaminsäure darstellt, in das Derivat einer Aminosäure bietet ein gewisses physiologisches Interesse. Sie zeigt einen Weg an, wie der Organismus vom Zucker ausgehend zum Betain gelangen kann: denn die Amydierung von Zuckern und die Oxydation der Aminozucker zu den entsprechenden Säuren dürften im Reaktionsbereich der möglichen Stoffwechselumsetzungen liegen. Die Methylierung aber ist häufig, speziell bei pflanzlichen Organismen, nachgewiesen worden. Man kann deshalb die Annahme machen, daß z. B. das in der Zuckerrübe in so bedeutenden Mengen sich anhäufende Betain einer derartigen Reaktionsfolge sein Auftreten verdankt. Im weiteren Sinne liegt hier auch eine Umwandlung von Zucker in Eiweiß vor, und es ist in diesem Zusammenhange bemerkenswert, daß aus dem Zucker

¹⁾ J. Novák, B. 45, 834 [1912].

²⁾ Soc. 107, 8 [1915].

durch die hier durchgeführte Reaktion gerade das Derivat des Glykokolls hervorgeht, der einzigen Aminosäure, deren Neubildung im tierischen Organismus unabhängig von der gereichten Nahrung im Gegensatz zu den andern Aminosäuren nachgewiesen ist.

Das Betain wurde in Gestalt seines Chlorhydrates isoliert und durch sein Golddoppelsalz charakterisiert. Die Methylierung der Glucosaminsäure geschah mit Dimethylsulfat und Barythydrat. Auf diesem Wege gelingt es alle Schwefelsäure aus der Lösung als Bariumsulfat zu entfernen und schließlich zum krystallisierten Betain-chlorhydrat zu gelangen, während die Trennung des Methylierungsproduktes der Glucosaminsäure vom methylschwefelsauren Alkali bei der Verwendung von Kali- oder Natronlauge unüberwindliche Schwierigkeiten bot. Die Umwandlung von Dimethylsulfat in methylschwefelsaures Barium geht bei Wasserbadtemperatur glatt vonstatten. Bleibt die Reaktion bei dieser Stufe stehen, so ist auch hier keine Trennung des Methylierungsproduktes vom alkylschwefelsauren Barium möglich. Dieses muß daher völlig verseift werden; diese Verseifung gelingt aber in alkalischer Lösung mit Baryt selbst beim Kochen nicht. Dagegen kommt man bei langem Kochen bei Gegenwart von Bariumchlorid und Salzsäure zum Ziele. So erklärt es sich, daß das Betain schließlich in Form seines Chlorhydrates krystallinisch abgeschieden wird.

Der Gedanke lag nahe, die Methylierung von vornherein in saurer Lösung mit Chlorbarium auszuführen. Bei diesem Vorgehen wurde jedoch kein Betain-chlorhydrat, sondern nur ein nicht krystallisierender Sirup erhalten; offenbar ist die Spaltung des Moleküls der Glucosaminsäure in Betain und eine methylierte Tetrose nur in alkalischer Lösung möglich, während in saurer Lösung wohl ein methyliertes Betain der Glucosaminsäure gewonnen wird, dessen nähere Untersuchung kaum lohnend erschien.

Die zu den Versuchen verwandte Glucosaminsäure wurde nach dem Verfahren von Pringsheim und Ruschmann¹⁾ dargestellt. Das für die Methylierung gebrauchte Produkt analysierte wie folgt:

0.1623 g Sbst.: 10.3 ccm N (23°, 764 mm).

$C_6H_{13}O_6N$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.36.

Sein optisches Drehungsvermögen stimmte mit den früher erhaltenen und den von E. Fischer und H. Leuchs²⁾ angegebenen Werten überein:

0.3583 g Sbst. gelöst in 2.5-prozentiger Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 5.0630 g. Drehung bei 24° und Natriumlicht -1.08° . $d^{24}_D = 1.0500$. $[\alpha]^{24}_D = -14.55^\circ$. Frühere Werte -14.57° , -14.65° .

¹⁾ B. 48, 680 [1915].

²⁾ B. 36, 24 [1903].

6.5 g Glucosaminsäure wurden in 500 ccm Wasser gelöst und 28 g Barythydrat in der Kälte zugegeben. Nach deren Lösung versetzte man mit 18 g Dimethylsulfat, die sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zuerst am Boden der Flüssigkeit absetzten, in kurzer Zeit aber in Lösung gingen. Hierauf wurde mehrere Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt, wobei unter Braunfärbung der Flüssigkeit Abscheidung einer geringen Menge von Bariumsulfat erfolgte. Nachdem dieses abfiltriert worden war, konnte die Flüssigkeit mit Tierkohle völlig entfärbt werden. Darauf wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, eine Lösung von 22 g Bariumchlorid zugegeben und am Rückflußkühler gekocht. Hierbei scheidet sich nach und nach reichlich Bariumsulfat ab, das, um Stoßen zu vermeiden, mehrfach abfiltriert wurde. Nachdem die Zersetzung des methylschwefelsauren Bariums vollendet war, wozu mehrstündiges Kochen nötig ist, wurde das überschüssige Chlorbarium quantitativ mit Schwefelsäure zerlegt und die nun wiederum braun gefärbte Flüssigkeit von neuem mit Tierkohle entfärbt. Dann wurde sie im Vakuum bei etwa 50° stark eingedampft und der Rest der Flüssigkeit in einer Schale im Schwefelsäureexsiccator verdampfen gelassen. Man erhält so einen von reichlich Krystallen durchsetzten Sirup, der auf Ton gestrichen wurde. Die dann rein weiß erhaltene Krystallmasse wurde in der Hitze in 96-prozentigem Alkohol gelöst und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Die Krystallisation kann dann durch Zusatz von Essigäther vervollständigt werden. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde unter Zugabe von Essigäther 1 g Betain-chlorhydrat erhalten, was etwa 20% der theoretischen Ausbeute entspricht. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde in Übereinstimmung mit früheren Angaben bei 227–228° gefunden.

0.1607 g Sbst.: 0.2300 g CO₂, 0.1119 g H₂O. — 0.1721 g Sbst.: 13.15 ccm N (19°, 767 mm). — 0.1949 g Sbst.: 0.1815 g AgCl.

C₅H₁₂O₂NCl (153.58). Ber. C 39.07, H 7.87, N 9.14, Cl 23.08.

Gef. » 39.03, » 7.79, » 9.02, » 23.03.

Das Chloraurat wurde durch Fällen der wäßrigen Lösung des Betain-chlorhydrates mit Goldchloridlösung erhalten. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 1-prozentiger Salzsäure¹⁾ wurde der Schmelzpunkt von 245° (unkorr.) erreicht und ein der Zusammensetzung C₅H₁₂O₂N. AuCl₄ entsprechender Goldgehalt gefunden.

0.1610 g Sbst.: 0.0692 g Au.

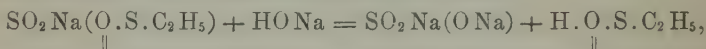
Ber. Au 43.14. Gef. Au 42.98.

¹⁾ Vgl. E. Fischer, B. 35, 1593 [1902].

144. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Alkalisulfid auf Natrium-äthylthiosulfat.

(Eingegangen am 23. Juni 1915.)

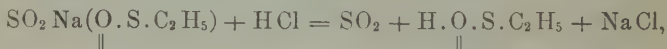
In einer früheren Abhandlung ¹⁾ habe ich mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf eine alkoholische Lösung von Natrium-äthylthiosulfat einerseits Natriumsulfit und andererseits eine schwefelhaltige Äthylverbindung entsteht, welche an *tert.* Natriumarsenit Sauerstoff anlagert, wobei Natriumarsenat und Äthylmercaptan gebildet wird. Da 1 Mol. Natrium-äthylthiosulfat 1 Mol. Natriumsulfit lieferte nach:



sprach ich die Vermutung aus, daß diese schwefelhaltige Verbindung Thioäthyl-hydroperoxyd ²⁾ sein könnte, d. h. ein Äthyl-hydroperoxyd, in welchem 1 Sauerstoffatom durch 1 Schwefelatom ersetzt ist:



Auch bei der Verseifung von Natrium-äthylthiosulfat mit Säuren ³⁾ ist als primäres Stadium die Bildung von schwefliger Säure und Thioäthyl-hydroperoxyd anzunehmen nach:



und erst durch sekundäre Einwirkung von schwefliger Säure auf Thioäthyl-hydroperoxyd ist die Bildung von Schwefelsäure, Diäthyl-disulfid und Äthylmercaptan zu erklären.

Dem Natrium-äthylthiosulfat käme wegen seiner oxydierenden Eigenschaften und seiner Verseifung in Sulfit bzw. schweflige Säure besser die Bezeichnung Thioäthyl-natriumpersulfit zu.

¹⁾ B. 40, 2818 [1907].

²⁾ Der Wasserstoffsuperoxydcharakter des $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SOH}$ geht aus folgender Reaktion deutlich hervor. Eine konzentrierte, alkoholische Lösung desselben — hergestellt durch $\frac{3}{4}$ -ständiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Natrium-äthylthiosulfat mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge (Verseifung) und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Alkalisulfits — mit Salzsäure spez. Gewicht 1.19 und frisch bereiteter, konzentrierter Kaliumjodidlösung geschüttelt, gibt sofort freies Jod, welches an der Gelbfärbung und auf Zusatz von Stärkelösung an der Tiefblaufärbung erkannt wurde. Ein gleichzeitig ausgeführter, blinder Versuch, d. h. ohne $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SOH}$, zeigte erst nach einigen Minuten schwache Blaufärbung.

³⁾ B. 42, 228 [1909].

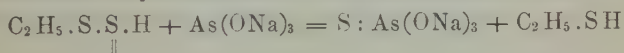
Nicht ohne Interesse war es daher, wie die Einwirkung von Alkalisulfid auf Natrium-äthylthiosulfat verlaufen würde.

Einwirkung von Kaliumsulfid auf Natrium-äthylthiosulfat.

Beim Zusammenbringen einer Lösung von 5 g Natrium-äthylthiosulfat ($\frac{3}{100}$ -normal) in 60 g Alkohol mit 65 ccm einer frisch bereiteten, alkoholischen, ca. $\frac{1}{2}$ -normalen Schwefelkaliumlösung, welche frei von Polysulfid und unterschwefligsaurem Salz sein muß, entsteht sofort gelbliche Färbung der Reaktionsflüssigkeit unter Auftreten von Mercaptan-Geruch und Ausscheidung eines weißen, krystallinischen Salzes von Alkalisulfid¹⁾ (in Wasser vollständig klar löslich, mit Säuren entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche beim Kochen vollkommen klar bleibt, wobei schweflige Säure entweicht, Abwesenheit von unterschwefligsaurem Salz).

Bei vorsichtigem, gelindem Erwärmen vermehrt sich die weiße, krystallinische Ausscheidung von Alkalisulfid, und die anfangs schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit färbt sich bald intensiv gelb²⁾.

Diese citronengelbe, klare, alkoholische Lösung von $C_2H_5.S.S.H$ scheidet beim Kochen für sich unter Hellerwerden gelblichweißen Schwefel aus. (Beim Verbrennen am Platindrahte Geruch nach schwefliger Säure.) Beim Schütteln mit tertiärer Natriumarsenit-Lösung bzw. Kaliumcyanid-Lösung tritt gleichfalls Entfärbung ein, wobei Natrium-monosulfoxyarsenat bzw. Rhodanat entsteht nach:



Die obige, tiefgelbe, alkoholische Lösung von $C_2H_5.SSH$ samt der krystallinischen Ausscheidung von Alkalisulfid wird beim Kochen wieder farblos. Mercaptan und Alkohol destillieren über, während als Rückstand ein grau-gelblich gefärbtes, die Reaktionen von Sulfid gebendes Pulver bleibt, welchem jedoch mit Schwefelkohlenstoff Schwefel entzogen werden kann. Mit Wasser aufgenommen, löst sich alles klar auf. Die Lösung enthält außer geringen, nicht in Reaktion getretenen Mengen von Alkalisulfid, jetzt unterschweflig-

¹⁾ Von Interesse dürfte vielleicht sein, hier besonders darauf hinzuweisen, daß durch Verseifen von Natrium-äthylthiosulfat mit alkoholischer Kalilauge auf einem ganz neuen Wege leicht größere Mengen von Schwickertschen Salzen, Natriumkaliumsulfid $SO_2Na(OK)$ und $SO_2K(ONa)$ (B. 22, 1728 [1889]), deren Existenz von M. H. Godby (Ch. Z. 31, 1209 [1907]) bestritten worden ist, erhalten werden können.

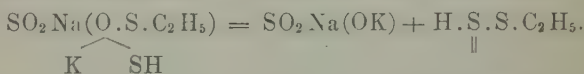
²⁾ H. Lecher, B. 48, 525 [1915].

saures Alkali, welches nach Entfernung des Alkalisulfides mit Cadmiumcarbonat durch seine Reaktionen mit Jod, mit Säuren, sowie mit Blei- und Quecksilbersalzen erkannt wurde.

Der Verlauf der Reaktion dürfte in folgender Weise stattgefunden haben. Unter Anlagerung von Kaliumsulfid an das reaktive Sauerstoffatom des Natrium-äthylthiosulfats dürfte zuerst Bildung einer Zwischenphase eingetreten sein nach:



Dann bei gelindem Erwärmen Entstehung von gelbem, bei mäßiger Wärme beständigem, in Alkohol gelöst bleibendem Thioäthylkaliumpersulfid und von in Alkohol unlöslichem und sich ausscheidendem Sulfid nach:



Hierauf durch Kochen Zersetzung des gelben Thioäthylkaliumpersulfids in farbloses, überdestillierendes Äthylmercaptan und sich ausscheidenden Schwefel:



und schließlich bei Zusatz von Wasser Lösung des Schwefels im Alkalisulfid zu unterschwefligsaurem Alkali:



Über den quantitativen Verlauf der Reaktion.

Eine alkoholische Lösung von 1.65 $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)$ ($= \frac{1}{100}$ Mol.) mit 22 ccm $\frac{1}{2}$ -normalem Kaliumsulfid in der vorstehenden Weise behandelt, lieferte, nach Entfernung des Mercaptans durch wiederholtes Abdestillieren mit neuen Mengen Alkohol, einen gelblichweißen Rückstand, welcher, nach Behandlung mit in Wasser aufgeschlämmtem Cadmiumcarbonat zur Entfernung des überschüssig angewendeten Sulfids, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt wurde.

20 ccm des Filtrates usw. verbrauchten zwischen 19.1 und 19.5 ccm $\frac{1}{10}$ -normale Jodlösung.

Die Übereinstimmung ist genügend und dürfte damit die Einwirkung nach:



¹⁾ Siehe die Anmerkung 1 auf S. 1163.

Daß die obige zitronengelbe, alkoholische Lösung eine solche von $C_2H_5.S.S.K$ Thioäthyl-kaliumpersulfid sein muß und nicht etwa von Mercaptan und unterschwefligsaurem Alkali oder von Mercaptan, Kaliumdisulfid und Alkalisulfit ist, welche die gleichen Reaktionen geben, folgt daraus, daß unterschwefligsaure Alkalisalze und Alkalisulfite farblos und in Alkohol unlöslich sind, und eine alkoholische Lösung von Alkalidisulfid, welche wohl gelb ist, aber beim Erwärmen sich nicht unter Abscheidung von Schwefel und Entfärbung zersetzt.

Thioäthyl-alkalipersulfid kann betrachtet werden entweder als halbseitig alkyliertes Disulfid (Persulfid):



oder als beiderseitig geschwefeltes Äthyl-hydroperoxyd:



mit welchem es das gemeinsam hat, daß es wie dieses in Alkohol und Sauerstoff, in geschwefelten Alkohol und Schwefel zerfällt.

Weiter möchte ich noch darauf hinweisen, daß eine weitere Alkylierung von $C_2H_5.S.S.H$ zu den organischen Disulfiden führen würde. Diese organischen Disulfide (in der aliphatischen Reihe¹⁾ wenigstens) haben jedoch ganz andere Eigenschaften. Sie geben

¹⁾ Auffallenderweise zersetzt sich Dibenzylsulfid beim Erhitzen mit tertiärem Natriumarsenit überhaupt nicht, dagegen gibt es an Kaliumcyanid Schwefel ab unter Bildung von Rhodanat und Benzylmercaptan.

Einwirkung von Dibenzylsulfid auf *tert.* Natriumarsenit.

Eine alkoholische Lösung von Dibenzyl-disulfid wurde in einer Druckflasche mit einer Lösung von 2 g As_2O_3 in 16 g Natronlauge unter tüchtigem Umschütteln mehrere Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle in Blättern aus, welche aus Äther umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 72° zeigten, unverändertes Disulfid. Das alkalische Filtrat, welches außer geringen Mengen von Benzylmercaptan (schwach penetranter Geruch) das Arsen enthielt, war auch auf Zusatz von viel Alkohol nicht zum Krystallisieren zu bringen. Mit Chlorammonium und Magnesiamischung war Arsenat nicht nachzuweisen.

Einwirkung von Dibenzylsulfid auf Kaliumcyanid.

Eine Lösung von 2.5 g Dibenzylsulfid in 25 g Alkohol wurde, wie in vorstehender Weise beschrieben, mit 50 cem alkoholischer Kalilauge und einer wäßrigen Lösung von 2 g Kaliumcyanid erhitzt. Die anfangs milchigweiße Flüssigkeit färbte sich bald rötlich. Beim Öffnen der Flasche war der penetrante Geruch des Benzylmercaptans sehr stark wahrnehmbar, außerdem trat mit Nitroprussidnatriumlösung Rotviolett-färbung ein. Auf Zusatz von Salzsäure im Überschuß und Eisenchlorid trat sehr starke Rotfärbung ein. (Gegenwart von Alkalirhodanat.

an Alkaliarsenit und Alkalicyanid nicht Schwefel ab, wie eigentlich nach Vorstehendem zu erwarten wäre, nach:

$$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{SAsO}_3\text{Na}_3$$

und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CNK} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{SCNK}$,
sondern sie zerlegen, wie ich früher¹⁾ gezeigt habe, das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, wobei sich der letztere glatt an Arsenit anlagert unter Bildung von Arsenat und Mercaptan nach:



Die organischen Disulfide der aliphatischen Reihe verhalten sich damit wie Wasserstoffsuperoxyd-Derivate²⁾, obwohl sie gar keinen Sauerstoff enthalten. Die Versuche zur Isolierung von $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{H}$ werden fortgesetzt.

Vor einiger Zeit sind von anderer Seite³⁾ Versuche zur Isolierung von $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ -Körpern gemacht worden, durch weitere Reduktion von Sulfinsäureverbindungen $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$ zu Sulfoxylaten $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ zu gelangen. Solche Sulfoxylate würden jedoch mit meinen $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ -Verbindungen nur isomer sein können, da jene Sulfoxylate, durch Reduktionsmittel entstanden, keine oxydierenden Eigenschaften mehr, wie ich sie bei der $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ -Lösung gezeigt habe, besitzen können.

Dagegen ist es in der letzten Zeit Zincke und seinen Mitarbeitern⁴⁾ gelungen, in der aromatischen Reihe aus Arylschwefelchloriden $\text{Ar} \cdot \text{S} \cdot \text{Cl}$ durch Einwirkung von Wasser bzw. Lauge zu dem, dem unbeständigen Arylschwefelhydroxyd $\text{Ar} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ entsprechenden Anhydrid $\text{Ar} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{Ar}$ zu gelangen. Zincke nennt diese unbeständigen Zwischenkörper Arylschwefelhydroxyde oder Arylsulfensäuren.

Ich werde die Untersuchung der Einwirkung von Arsenit, Cyanid und Sulfid auch auf diese Verbindungen ausdehnen, da es nicht ohne Interesse ist, zu wissen, ob diese Verbindungen vierwertigen, »reaktiven« Sauerstoff bzw. dreiwertiges, »reaktives« Halogen oder nur wie gewöhnliche Hydroxyde und, wie wider Erwarten Benzylsulfoxyd⁵⁾ ergeben hat, zweiwertigen »reaktionslosen« Sauerstoff enthalten.

Weißenburg in Bayern, Juni 1915.

¹⁾ B. 46, 1475 [1913].

²⁾ Der Wasserstoffsuperoxyd-Charakter des Diäthylidisulfids geht aus der folgenden Reaktion deutlich hervor. Diäthylidisulfid mit Salzsäure 1.19 und einer frisch bereiteten, konzentrierten Kaliumjodidlösung im zerstreuten Tageslicht geschüttelt, gibt sofort freies Jod, welches an der Tiefblaufärbung von Stärkelösung erkannt wurde. Ein gleichzeitig ausgeführter, blinder Versuch zeigte erst nach 5 Minuten ganz schwache Blaufärbung.

³⁾ B. 41, 3326 und 4116 [1908].

⁴⁾ A. 391, 55 [1912].

⁵⁾ B. 47, 638 [1914].

145. Arthur Rosenheim und Eitel Dehn:

Die Cyanide des Wolframs und Molybdäns.

Die Wertigkeit der Zentralatome in ihren komplexen Anionen.

[X. Mitteilung über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs.]

(Eingegangen am 24. Juni 1915.)

Die eingehendere Durcharbeitung¹⁾ der in der vorigen Mitteilung²⁾ beschriebenen Darstellungsmethoden der von uns aufgefundenen Wolframcyanide hat zu einigen Verbesserungen geführt, die diese Verbindungen leichter zugänglich macht. Wir erhielten Lösungen des Wolframkaliumcyanids durch Zusatz von Kaliumcyanidlösung zu elektrisch stark reduzierten salzsauren Lösungen der Wolframsäure-Kieselsäure in bester Ausbeute. Weniger vorteilhaft war die Einwirkung von Kaliumcyanidlösung auf die von Olsson³⁾ entdeckte Verbindung $K_3W_2Cl_9$, da diese bisher nur in sehr schlechter Ausbeute zu erhalten war. Die Darstellungsweise dieses letzteren Salzes konnte nun folgendermaßen verbessert werden:

In ein Liter rauchende Chlorwasserstoffsäure, die auf ungefähr 90° erhitzt ist, wird schnell unter kräftigem Durchschütteln eine Aufschlämmung von 50 g K_2WO_4 in 15–20 ccm Wasser eingetragen. Es geht fast alles in Lösung und diese wird bei ungefähr 60° mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann mit 30 g granuliertem Zinn reduziert.

Die Lösung hat nach 1½ Stunden eine bräunlichgrüne Färbung angenommen; sie wird unter starker Eiskühlung wieder mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und dann mehrere Tage im verschlossenen Kolben bei 0° sich selbst überlassen. Nach 2 Tagen hatten sich 26–28 g $K_3W_2Cl_9$ ausgeschieden; dies entspricht einer Ausbeute von 55 %, während Olsson früher nur 15 % erhielt.

Endlich gelang es noch eine andere bequem zugängliche Wolframverbindung darzustellen, die als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Wolframcyanide dienen kann. A. Rosenheim und M. Koß⁴⁾ haben durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Molybdäntrioxyd und Behandlung der tiefroten Lösung mit Pyridin die Verbindung des fünfwertigen Molybdäns $Mo(OH)_2(SCN)_3$, $(C_5H_5N)_2$ erhalten, aus der die Molybdäncyanide in großer Ausbeute gewonnen werden konnten. Die entsprechende Verbindung des Wolframs ist folgendermaßen zugänglich.

¹⁾ E. Dehn, Inaug.-Dissert., Berlin 1915.²⁾ B. 47, 392 [1914].³⁾ B. 46, 566 [1913].⁴⁾ Z. a. Ch. 49, 148 [1906].

Man löst 10 g Natriumparawolframat und ungefähr 25 g Natriumrhodanid in 200 ccm Wasser und säuert die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) durch allmähliche Zugabe kleiner Teile der Säure unter starkem Rühren an. Die Lösung bleibt bei vorsichtigem Zusatz der Säure klar und nimmt erst eine bräunlichrote, dann eine gelblichgrüne Färbung an. Versetzt man sie nunmehr derart mit kleinen Mengen von Pyridin, daß sie stets stark sauer bleibt, so fällt ein dunkelgrünes Öl aus, das beim Stehen bei 0° zu einer dunkelgrünen Krystallmasse erstarrt; diese wird durch Dekantieren mit kaltem Wasser, in dem sie ganz unlöslich ist und dann mit Alkohol und Äther gewaschen.



Ber. W 33.43, S 17.48, C 28.34, H 2.20, N 12.73.

Gef. » 33.70, 33.29, » 17.23, » 27.84, » 2.31, » 12.40.

Die Wertigkeitsbestimmung des Wolframs mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ergab unter der Annahme, daß fünfwertiges Wolfram vorliege:

Ber. Ag 19.60. Gef. Ag 20.18.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man andere Salze des niedrigwertigen Wolframs mit Alkalirhodaniden behandelt. So löst sich z. B. Wolframdijodid WJ_2 , das in Wasser ganz unlöslich ist, mit grüner Farbe in wäßrigen Alkalirhodanidlösungen. Säuert man eine solche Lösung mit Salzsäure an, so erhält man bei Zusatz von Pyridin das oben beschriebene Salz.

Diese Verbindung löst sich nun mit Leichtigkeit in wäßriger Kaliumcyanidlösung und ergibt erst eine blau gefärbte Lösung, die nach kurzem Erwärmen eine tiefgelbe Farbe annimmt. Aus dieser Lösung kann man nach der in der vorigen Mitteilung beschriebenen Methode das Cadmiumsalz $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{W}(\text{CN})_8] + 2\text{H}_2\text{O}$ ausfällen.

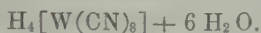
In Ergänzung der früheren Versuche wurde das äquivalente Leitvermögen des Salzes $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] + 2\text{H}_2\text{O}$ bei 25° bestimmt. Die erhaltenen Werte sind, wie die folgende Nebeneinanderstellung zeigt, fast identisch mit den von Rosenheim¹⁾ bei der Bestimmung des Leitvermögens von $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] + 2\text{H}_2\text{O}$ erhaltenen Zahlen:

	v:	32	64	128	256	512	1024.
$\frac{1}{4} \text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] + 2\text{H}_2\text{O} \lambda:$		118.8	130.0	140.6	149.5	159.8	165.8.
$\frac{1}{4} \text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] + 2\text{H}_2\text{O} \lambda:$		118.7	127.8	138.5	149.4	161.4	167.7.

Aus dem Kaliumsalz $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] + 2\text{H}_2\text{O}$ wurde in vollständig analoger Weise, wie es früher für die Molybdäncyanwasserstoffsäure angegeben ist, die Wolframcyanwasserstoffsäure dargestellt.

¹⁾ Z. a. Ch. 54, 99 [1907].

Eine sehr konzentrierte Lösung des Kaliumsalzes ergibt bei Zusatz von rauchender Salzsäure und starker Abkühlung einen krystallinischen Niederschlag, der aus einem Gemenge der freien Säure und Kaliumchlorid besteht. Dieser Niederschlag wird mit wenig absolutem Alkohol in der Wärme behandelt und der gelbe alkoholische Auszug mit Äther versetzt. Das ausfallende gelbe Öl erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch; der Krystallkuchen wird in wenig Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas unter Eiskühlung die Säure als hellgelbes Krystallpulver gefällt, das auf Ton im Vakuum über Ätzkali kurze Zeit getrocknet und von Salzsäure befreit wird.



Ber. W 36.49, N 22.23,
Gef. » 35.93, 36.26, 36.30, » 21.81, 22.15.

Versetzt man eine Lösung des Kaliumsalzes mit einer Thallonitratlösung, so krystallisiert das Thalliumsalz in langen gelben Nadeln aus.



Ber. Tl 67.56, W 15.24, CN 17.22.
Gef. » 67.54, 67.28, » 15.57, 14.82, » 17.39.

Diese Verbindungen entsprechen in allen Einzelheiten den früher untersuchten Salzen¹⁾ der Molybdäncyanwasserstoffsäure; das bestätigen auch die Untersuchungen von O. Olsson²⁾, der gleichzeitig mit uns die Wolframcyanide darstellte und in einer gründlichen Arbeit unsere Ergebnisse erweiterte. Es gelang ihm weiterhin, aus den mit Kaliumpermanganat oxydierten Lösungen dieser Verbindungen Salze einer Säure $\text{H}_3[\text{W}(\text{CN})_8] + 6 \text{H}_2\text{O}$ zu isolieren³⁾, die an und für sich recht beständig, nur durch das Tageslicht außerordentlich schnell reduziert werden und dann wieder in Verbindungen der ersten Reihe übergehen⁴⁾.

Diese sehr schöne Beobachtung erklärt scheinbar die Anomalie, die wir in dem Verhalten der Wolframcyanide und früher bei den entsprechenden Molybdäncyaniden in schwefelsaurer Lösung gegen

¹⁾ Z. a. Ch. 49, 148 [1906]; 54, 97 [1907]; 65, 166 [1909].

²⁾ Z. a. Ch. 88, 49 [1914].

³⁾ B. 47, 917 [1914].

⁴⁾ Die eigentümliche Einwirkung des Lichtes auf die mit Permanganat austitrierten Lösungen des Salzes $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 + 2 \text{H}_2\text{O}$ haben Rosenheim, Garfunkel und Kohn (Z. a. Ch. 65, 169 [1909]) schon eingehend studiert. Diese Tatsache ist offenbar Olsson entgangen; denn er erwähnt sie nirgends, trotzdem er in der experimentellen und analytischen Durchführung seiner Versuche über Wolframcyanide sehr weitgehend dem Vorbilde der älteren Arbeiten über Molybdäncyanide folgt.

Kaliumpermanganat festgestellt hatten. Die beiden Verbindungsreihen $R_4[Mo(CN)_8]$ und $R_4[W(CN)_8]$, die nach ihrer Zusammensetzung vierwertiges Molybdän und Wolfram enthalten mußten, verbrauchten bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat nur ein Äquivalent Sauerstoff. Da bei allen bisher bekannten Verbindungen des Molybdäns und Wolframs die Oxydation durch Permanganat derart verläuft, daß Verbindungen der sechswertigen Elemente gebildet werden und diese Reaktion wie Rosenheim bei Molybdänverbindungen und neuerdings Olsson bei Wolframverbindungen gezeigt hat, durch Anwesenheit von Cyanionen nicht beeinträchtigt wird, so glaubten wir, daß auch bei der Titration von $R_4[Mo(CN)_8]$ und $R_4[W(CN)_8]$ MoO_3 bzw. WO_3 entstehen müsse, und daß mithin die ursprünglichen Verbindungen entgegen der Formel fünfwertiges Molybdän bzw. Wolfram enthielten. Wir hielten es für möglich, daß diese Anomalie auf eine Wirkung der durch Nebenvalenzen im Komplex gebundenen Gruppen zurückzuführen sei.

Die Darstellung der Verbindungen $R_3[W(CN)_8]$ durch Olsson zeigt nun, daß in saurer Lösung das Anion $[W(CN)_8]^{4-}$ zu $[W(CN)_8]^{3-}$ oxydiert wird und daß in den Lösungen, die die fertig gebildeten $[W(CN)_8]^{3-}$ - bzw. $[Mo(CN)_8]^{3-}$ -Ionen enthalten, die Oxydation bei der Entstehung der komplexen Anionen, die fünfwertiges Wolfram bzw. Molybdän enthalten, stehen bleibt und mithin merkwürdigerweise anders verläuft als in Lösungen, die neben niedrigwertigem Wolfram und Molybdän Cyanionen enthalten. Die beiden Verbindungsreihen stehen, wie Olsson sagt, in demselben Verhältnis wie Ferro- und Ferricyanionen zu einander.

Diese Beobachtungen konnten wir vollständig bestätigen und damit wäre diese Anomalie scheinbar aufgeklärt, wenn nicht in einem anderen wichtigen Punkte Widersprüche beständen.

Zur Wertigkeitsbestimmung von Metallen in niedrigen Wertigkeitsstufen ist vielfach die Behandlung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung angewendet worden, wobei die Metalle allgemein in die beständigste Wertigkeitsstufe übergeführt und die äquivalente Menge metallischen Silbers abgeschieden wird. Hierbei werden das Molybdän bzw. Wolfram auch in den Cyaniden vollständig zu sechswertigem Molybdän und Wolfram oxydiert und in den wasserklaren, vom ausgeschiedenen Silber abfiltrierten Lösungen kann man molybdänsaures und wolframsaures Silber leicht nachweisen.

Bei Anwendung dieses Verfahrens zur Wertigkeitsbestimmung des Wolframs in $K_4W(CN)_8 + 2H_2O$ mußten zwei Äquivalente $Ag = 36.92\%$ gefunden werden, falls das Wolfram tatsächlich vierwertig war. Olsson¹⁾

¹⁾ Z. a. Ch. 88, 59 [1914].

erhielt sowohl bei diesem Salze wie bei $\text{Na}_4[\text{W}(\text{CN})_8] + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_4[\text{W}(\text{CN})_8] + 6\text{H}_2\text{O}$ zwar schwankende und zu niedrige Werte, erklärte dieselben aber dadurch, daß metallisches Silber beim Auswaschen mit heißem Ammoniak in Lösung gehen soll, und folgerte auch aus ihnen, daß W^{IV} in den Verbindungen enthalten sei.

Im Widerspruch zu diesem Ergebnisse hatte Rosenheim¹⁾ bei der Untersuchung von $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ mit demselben Verfahren die Anwesenheit fünfwertigen Molybdäns bewiesen zu haben geglaubt.

0.5686 g $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ ergaben 0.1202 g Ag = 21.13 %.

Ber. für Mo^v: 21.77 % Ag.

Er beobachtete ganz im Gegensatz zu Olsson, daß im allgemeinen zu hohe Werte für Silber gefunden werden, woraus sich eine zu niedrige Wertigkeitsstufe des Molybdäns berechnet; das gebildete Silbermolybdänat ist sehr wenig löslich in Ammoniak und läßt sich von dem ausgeschiedenen metallischen Silber nur schwer trennen. Eine Löslichkeit des Silbers in Ammoniak, die analytisch in Betracht gezogen werden müßte, konnte dagegen nicht festgestellt werden.

Neuerdings haben J. Bellucci und R. Corelli²⁾ dieselbe Methode zur Bestimmung der Wertigkeit des Nickels in Doppelcyaniden des einwertigen Elementes verwendet. Auch sie beklagen die Fehlerquellen des Verfahrens und erhalten im allgemeinen zu hohe Werte für Silber und daraus berechnet eine zu niedrige Wertigkeit des Nickels.

Angesichts dieser verschiedenartigen Urteile wurde zunächst die Brauchbarkeit des Verfahrens an metallischem Wolfram und Molybdän geprüft, und dazu die reinsten Präparate dieser Metalle, wie sie gegenwärtig für die Zwecke der Glühlampen-Industrie in den Handel kommen, verwendet. Der Sauerstoffgehalt und damit das Reduktionsvermögen der Präparate wurde dadurch bestimmt, daß gewogene Mengen durch Glühen in WO_3 bzw. MoO_3 übergeführt wurden. Als dann wurden einzelne Proben mit einem starken Überschuß von ammoniakalischer Silbernitratlösung teilweise im Einschlußrohre auf 140° erhitzt oder in einem Becherglase im Niederdruck-Autoklaven ungefähr vier Stunden lang derselben Temperatur ausgesetzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus schwammigem, metallischem Silber und geringen Mengen weißer Krystalle der Ammine von Silberwolframat bzw. Silbermolybdänat. Durch andauerndes Auskochen mit Ammoniak konnten letztere in Lösung gebracht werden; das verbleibende Silber wurde abfiltriert zur Wägung gebracht, dann in einigen Fällen nochmals in Salpetersäure gelöst und auf seine Reinheit geprüft, indem entweder Silberchlorid gefällt und nochmals gewogen wurde oder im

¹⁾ Z. a. Ch. **65**, 166 [1909].

²⁾ Z. a. Ch. **86**, 92 [1914].

Filtrat desselben auf die Anwesenheit von Wolframsäure bzw. Molybdänsäure geprüft wurde. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Wolfram I bzw. Molybdän I sind die käuflichen reinsten Metalle in Pulverform. Wolfram II bzw. Molybdän II dieselben Präparate nach nochmaliger Reduktion im Wasserstoffstrome.

Wolfram I:

0.7283 g	nahmen auf 0.1814 g.	O = 24.9 %.	Ber. 26.08 %.
0.2234 »	ergaben 0.7557 g Ag.	Ber. 0.7503 g.	Diff. + 0.72 %.
0.1771 »	» 0.6047 » »	» 0.5948 g.	» + 1.66 ».
0.3949 »	» 1.7758 » AgCl.	Ber. 1.7624 g.	Diff. + 0.76 %.

Wolfram II.

0.6828 g	nahmen auf 0.2760 g.	O = 25.80 %.	Ber. 26.08 %.
0.2848 »	ergaben 0.9930 g Ag.	Ber. 0.9903 g.	Diff. + 0.27 %.

Molybdän I:

0.4131 g	nahmen auf 0.1501 g.	O = 36.33 %.	Ber. 50.00 %.
0.2125 »	ergaben 1.0422 g Ag.	Ber. 1.0412 g.	Diff. + 0.10 %.
0.1704 »	» 0.8402 » »	» 0.8349 g.	» + 0.63 ».
0.2073 »	» 1.4378 » AgCl.	Ber. 1.3496 g.	Diff. + 6.54 %.

Molybdän II:

0.5204 g	nahmen auf 0.2416 g.	O = 46.52 %.	Ber. 50.00 %.
0.2672 g	ergaben 1.6785 g Ag.	Ber. 1.6770 g.	Diff. + 0.10 %.

Sämtliche Versuche ergaben, wie ersichtlich, etwas zu hohe Werte, die in ziemlich weiten Grenzen schwankten, und beide Tatsachen sind offenbar auf die Schwerlöslichkeit des mit ausgeschiedenen Silberwolframat bzw. Silbermolybdänates zurückzuführen.

Um nun zu ermitteln, ob die Anwesenheit von Cyanionen diese Ergebnisse beeinflusst, wurden einerseits reine Kaliumcyanidlösungen allein und andererseits metallisches Wolfram bzw. Molybdän unter Zusatz von reinem Kaliumcyanid unter derselben Bedingung mit einer Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat erhitzt. Hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

0.6384 g KCN	ergaben 0.0030 g AgCl = 0.35 % Ag.
0.6380 » »	» 0.0041 » » = 0.49 » ».
0.1975 g Wolfram I und 0.27 g KCN	ergaben 0.8979 g AgCl.
	Ber. 0.8812 g AgCl. Diff. + 1.90 %.
0.3279 g Molybdän I und 0.30 g KCN	ergaben 2.2322 g AgCl.
	Ber. 2.1347 g AgCl. Diff. + 4.57 %.

Reinstes Kaliumcyanid ergibt also bei der Behandlung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine geringe Silberausscheidung, die

wahrscheinlich auf der Bildung und Zersetzung von etwas Cyanamidsilber beruht. Der Zusatz von Cyanionen drückt die zu hohen Silberwerte bei den Wertigkeitsbestimmungen nicht herab.

Olsson behauptet nun, wie oben erwähnt, daß fein verteiltes metallisches Silber in Ammoniak etwas löslich sei, daß daher etwas zu niedrige Silberwerte erhalten werden könnten. Zur Prüfung dieser Behauptung wurde frisch bereitetes sogenanntes »molekulares Silber«, dessen Gehalt an Silber gewichtsanalytisch als 98.25 % ermittelt wurde, im Bombenrohre mit Ammoniak sowie mit Ammoniak und Kaliumhydroxyd auf 140° erhitzt oder auch in ammoniakalischer Lösung unter ständigem Durchleiten von Luft erwärmt. Die vom Silber abfiltrierten Lösungen wurden eingeeengt: in ihnen konnten keine Spuren von Silber nachgewiesen werden. Bei zwei von den im Bombenrohre erhitzten Metallproben wurde das verbleibende Silber abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und als Silberchlorid gewogen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

0.2139 g Ag ergaben 0.2788 g AgCl = 98.08.

Ber. 98.25 %. Diff. — 0.17 %.

0.5377 g Ag (mit 0.5 g KOH erhitzt) ergaben 0.7024 g AgCl = 98.31 %.

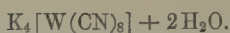
Ber. 98.25 %. Diff. + 0.06 %.

Die Differenzen liegen innerhalb der analytischen Versuchsfehler und mithin konnte unter den angewandten Versuchsbedingungen eine Löslichkeit von metallischem Silber nicht festgestellt werden.

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen, daß das Verfahren der Erhitzung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung für die Wertigkeitsbestimmung der Verbindungen niedrigwertigen Wolframs und Molybdäns anwendbar ist, trotzdem es allerdings einige Fehlerquellen hat, die aber sämtlich in derselben Richtung liegen, nämlich etwas zuviel Silber und damit eine etwas zu niedrige Wertigkeitsstufe ergeben.

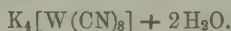
Betrachtet man nun nach diesen Erfahrungen die Ergebnisse der Wertigkeitsbestimmung bei den Wolfram- und Molybdäncyaniden, so kommt man zu den nachstehenden Folgerungen. Olsson erhielt bei der Untersuchung von $K_4[W(CN)_8] + 2H_2O$ die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte¹⁾. In der vorletzten und letzten Kolonne sind die theoretischen Werte an Silber in Prozenten berechnet, die zur Ausscheidung kommen müßten, wenn die Verbindung vierwertiges bzw. fünfwertiges Wolfram enthielte.

¹⁾ Z. a. Ch. 88, 59 [1914].



Angew. Substanz g	Gef. Ag g	Gef. Ag %	Ber. Ag in % für	
			W ^{IV}	W ^V
0.4630	0.1521	32.85	36.92	18.46
0.6457	0.2074	32.12	»	»
0.8322	0.2888	34.70	»	»
0.4220	0.1293	30.64	»	»

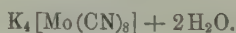
Olsson nimmt unter der Voraussetzung, daß Silber durch Ammoniak gelöst werde, an, daß diese Werte unzweifelhaft für die Anwesenheit von W^{IV} sprechen. Da diese Voraussetzung aber unrichtig ist und im Gegenteil zuviel Silber zur Ausscheidung kommen muß, so ist auch die Folgerung hinfällig. Allerdings sind aber auch die Differenzen zwischen den gefundenen Silbermengen und den für W^V berechneten zu groß, als daß man die Ergebnisse als Beweis für das Vorhandensein von W^V betrachten könnte. Nun scheint Olsson seine Silberniederschläge nicht erschöpfend ausgewaschen zu haben; denn wir erhalten bei der Untersuchung derselben Verbindung die in folgender Tabelle zusammengestellten wesentlich niedrigeren Werte:



Angew. Substanz g	Gef. AgCl g	Gef. Ag %	Ber. Ag in % für	
			W ^{IV}	W ^V
0.6258	0.2020	23.74	36.92	18.46
0.2666	0.0809	22.84	»	»
0.2566	0.0889	26.07	»	»
0.4219	0.1475	25.71	»	»

Diese Werte nähern sich, wie ersichtlich, vielmehr dem für W^V berechneten, sind aber unzweifelhaft noch viel zu hoch, um als Beweis für dessen Anwesenheit gelten zu können.

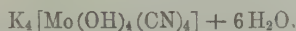
Ganz ähnliche Ergebnisse wurden bei entsprechenden Versuchen mit $K_4[Mo(CN)_8] + 2H_2O$ erhalten.



Angew. Substanz g	Gef. AgCl g	Gef. Ag %	Ber. Ag in % für	
			Mo ^V	Mo ^{IV}
0.6586	0.2982	33.36	21.77	43.54
0.6365	0.2418	28.59	»	»
0.6949	0.2150	23.28	»	»
0.6663	0.2258	25.51	»	»
1.1416	0.4195	27.65	»	»

Die hier gefundenen Werte sprechen zwar unbedingt gegen das Vorhandensein von Mo^{IV} , beweisen aber auch kaum die Gegenwart von Mo^{V} . Die Wertigkeit müßte mithin zwischen W^{IV} und W^{V} bzw. zwischen Mo^{IV} und Mo^{V} liegen.

Ganz ähnliche Resultate wurden bei der Untersuchung der zuerst von K. A. Hofmann und v. d. Heyde¹⁾ beschriebenen und später von A. Rosenheim und A. Garfunkel²⁾ eingehender untersuchten Verbindung $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4] + 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Diese Verbindung läßt sich zum Unterschied von $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] + 2\text{H}_2\text{O}$ mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung ganz glatt titrieren. Man erhält dabei Werte, die einwandfrei die Anwesenheit von Mo^{IV} beweisen, und auch beim Stehen tritt keine Reduktion des offenbar entstandenen Mo^{VI} in den austitrierten Lösungen ein. Die Anwendung der Silbernitrat-Ammoniak-Methode bei dieser Verbindung ergab folgende Resultate:



Angew. Subst. g	Gef. AgCl g	Gef. Ag %	Ber. Ag in % für	
			Mo^{IV}	Mo^{V}
0.3984	0.1751	33.08	40.59	20.30
0.3955	0.1834	34.90	»	»
0.3190	0.1241	38.90	»	»
0.2432	0.1181	36.56	»	»
0.2128	0.1014	35.81	»	»

Also auch hier Werte, die zwischen den für Mo^{IV} und Mo^{V} berechneten liegen.

Die von Olsson dargestellte Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ muß nach seiner Annahme W^{V} enthalten und ebenso sollen die durch Permanganat oxydierten Lösungen von $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] + 2\text{H}_2\text{O}$ die analoge Molybdänverbindung enthalten. Wir oxydierten abgewogene Mengen der beiden Salze $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] + 2\text{H}_2\text{O}$ im Bombenrohr unter Ausschluß des Tageslichts mit Permanganat, versetzten die Lösung sofort mit Silbernitrat-Ammoniak-Lösung und erhitzen sie auf 140° . Die Bestimmung des Silbers ergab folgende Resultate:

¹⁾ Z. a. Ch. **12**, 282 [1896].

²⁾ Z. a. Ch. **65**, 174 [1909].

Substanz	Angew. Menge	Gef. AgCl	Gef. Ag	Ber. Ag in % für
	g	g	%	
$K_4[W(CN)_8] + 2H_2O$	0.6240	0.1000	12.06	W ^V : 18.46
	0.5746	0.0749	9.81	
$K_4[Mo(CN)_8] + 2H_2O$	0.6285	0.0642	7.69	Mo ^V 21.77
	0.5669	0.0629	8.35	
	0.6577	0.0981	10.65	

Diese allerdings auch schwankenden Werte müssen zu der Folgerung führen, daß die Wertigkeit der zentralen Wolfram- und Molybdänatome zwischen W^V und W^{VI} bzw. Mo^V und Mo^{VI} liegt, daß die Verbindungen aber nicht, wie Olsson annimmt, W^V bzw. Mo^V enthalten.

Als Resultat dieser Versuche kann man wohl mit Sicherheit behaupten, daß die Wertigkeitsbestimmung mit Silbernitrat-Ammoniak-Lösungen an und für sich bei Verbindungen niedrigwertigen Wolframs und Molybdäns anwendbar ist, daß sie aber bei den komplexen Cyaniden dieser Elemente zu merkwürdigen Ergebnissen führt, deren Ursache nicht in den Fehlern der Bestimmungsmethode, sondern in der Eigenart der Verbindungen begründet sein muß. Es fragt sich nun, ob man hierfür eine Erklärung finden kann, die auch zugleich erläutert, warum in diesen Doppelcyaniden niedrigwertiges Wolfram und Molybdän durch Permanganat nur bis zur Fünfwertigkeit oxydiert wird, während sonst ausnahmslos die Sechswertigkeit erreicht wird. In unserer vorigen Mitteilung¹⁾ erwogen wir die Möglichkeit, diese Erscheinungen auf eine Betätigung von Nebenvalenzen zurückführen zu können. Trotzdem nun die schönen Untersuchungen Olssons die Überführung der Verbindungen $R_4[W(CN)_8]$ in $R_3[W(CN)_8]$ gelehrt hat, möchten wir auf Grund der hier geschilderten Tatsachen unsere Erwägungen von den folgenden Gesichtspunkten aus aufrecht erhalten.

Die Untersuchungen A. Werners über optisch-aktive anorganische Verbindungen haben bewiesen, daß die Nebenvalenzen strukturell vollständig wesensgleich mit den Hauptvalenzen sein müssen, und es wäre nur eine logische Folgerung aus dieser Tatsache, daß sie auch in ihrer sonstigen Betätigung wenigstens Bruchteile einer Hauptvalenz darstellen, wobei von der Frage, ob die Valenzbetätigung überhaupt als eine Energieform anzusehen ist, ganz abgesehen sein möge. Nun sind zwar bisher keine Fälle bekannt, in denen bei Um-

¹⁾ B. 47, 392 [1914].

setzungen oder andern Reaktionen die Nebenvalenzen in gleicher oder ähnlicher Weise chemisch oder elektrochemisch reagieren wie die Hauptvalenzen; wenn jedoch die, wie es uns scheint, durchaus zulässige Hypothese, daß Nebenvalenzen Bruchteile der Betätigung von Hauptvalenzen überhaupt äußern könnten, auch nur einige Wahrscheinlichkeit hätte, so müßte sich diese Betätigung offenbar gerade bei den behandelten Wolfram- und Molybdän-8-cyaniden am deutlichsten zeigen, da bisher keine anderen, stärker komplexen Verbindungen mit einer gleichen Anzahl Nebenvalenzen bekannt sind.

Bei der Oxydation mit Permanganat wurden, wie Olsson im Gegensatz zu unserer früheren Beobachtung richtig gezeigt hatte, die Anionen $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ und $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ in die $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ und $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ übergeführt. Es wurde also der Wolfram- oder Molybdäncyanokomplex nicht zerstört, sondern es wurde ihm nur eine Hauptvalenz zugeführt und wenn man, wie Olsson annimmt, daß das Wolfram in der höher oxydierten Reihe der Hauptvalenzzahl entsprechend fünfwertig ist, so muß es in der ersten Reihe naturgemäß vierwertig sein.

Bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung wird der Komplex nachgewiesenermaßen unter Bildung von Wolfram- und Molybdänsäure vollständig zerstört, so daß sich hier auch die Betätigung der nur durch Nebenvalenzen gebundenen Gruppen zeigen könnte. Tatsächlich könnte man die hier mit der sorgfältig geprüften Methode erhaltenen Werte derart auslegen, daß die »zentralen« Metallatome W und Mo in den Anionen $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ und $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ höher als vierwertig und in den Anionen $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ und $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ höher als fünfwertig sind, daß sie aber nicht vollständig fünf- oder sechswertig zu sein brauchten.

Wir wagen es also, allerdings mit großem Vorbehalt, unsere frühere Vermutung aufrecht zu erhalten, daß die bei Anwendung der an und für sich durchaus brauchbaren Silbernitrat-Ammoniak-Methode erhaltenen anormalen Werte ihren Grund in der Betätigung der Nebenvalenzen haben. Diese für die Verbindungen der Anionen der 8-Cyanide diskutierte Möglichkeit läßt sich auch ohne weiteres auf die für die Verbindung $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4] + 6\text{H}_2\text{O}$ erhaltenen oben angeführten Ergebnisse ausdehnen.

Auch bei zahlreichen anderen, stark komplexen Metalcyaniden sind eine Reihe merkwürdiger, bisher noch nicht vollständig aufgeklärter Erscheinungen beobachtet worden, die, wie wir meinen, möglicherweise auf die Wirksamkeit von Nebenvalenzen zurückzuführen sind. So hatte man bei der Oxydation¹⁾ vom gelben zum roten Blutlaugensalz unter intermediärer Anlagerung von Sauerstoff und nach-

¹⁾ Z. a. Ch. 84, 194 [1913].

heriger Entwicklung von Wasserstoffsuperoxyd die Bildung einer instabilen Eisenperoxyd-Verbindung angenommen. Rotes Blutlaugensalz wiederum reduziert sich beim Stehen in alkalischer Lösung von selbst zum gelben Blutlaugensalz, obgleich sonst die Verbindungen des dreiwertigen Eisens wesentlich stabiler als die des zweiwertigen zu sein pflegten. Ähnliche Anomalien zeigten auch die Cyanide des Kobalts¹⁾ und Chroms²⁾. So oxydierte sich das Kobaltcyanid $K_4[Co(CN)_6]$ ebenfalls unter Bildung eines nachher zerfallenden, intermediären Superoxyds zu dem beständigen $K_3[Co(CN)_6]$.

Viele komplexe Cyanide zeigen ferner eine ungewöhnlich große Additionsfähigkeit für andere Salze. So hatte Olsson die sehr beständige Doppelverbindung $K_3[W(CN)_8]$, $KCl + 5H_2O$ gefunden, das gelbe und rote Blutlaugensalz bilden eine große Anzahl wohl charakterisierter Doppelverbindungen, z. B. $K_4[Fe(CN)_6]$, $3Hg(CN)_2 + 4H_2O$; $K_3[Fe(CN)_6]$, KJ ; $Pb_3[Fe(CN)_6]_2$, $Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$. Vom Mangan seien nur die Verbindungen $K_4[Mn(CN)_6]$, $2KCl$ und $K_4[Mn(CN)_6]$, $2KJ$ angeführt.

Alle diese bisher noch nicht einheitlich zusammengefaßten Tatsachen sind wahrscheinlich auf die Valenzverhältnisse des zentralen Metallatoms zurückzuführen. Sie werden hier angeführt, um zu zeigen, daß auch bei den lange bekannten Verbindungen dieser Gruppe Erscheinungen auftreten, die möglicherweise durch eine Betätigung der Nebenvalenz eine Erklärung finden könnten.

Allerdings muß man auch andererseits erwägen, daß, wenn eine Betätigung der Nebenvalenzen, wie unsere Hypothese annimmt, in besonders beständigen und nebenvalenzreichen Komplexen zutage tritt, dann vor allem die Metallamine Wirkungen dieser Betätigung zeigen müssen. Die Bestimmung der Wertigkeit der Zentralatome in diesen Verbindungen ist nicht einfach und in vielen Fällen kaum direkt auszuführen. Es kommt ferner darauf an, eine Bestimmungsmethode aufzufinden, die nicht nur die Hauptvalenzen zu ermitteln gestattet, sondern entsprechend, wie wir es hier für das Silbernitrat-Ammoniak-Verfahren annehmen, zugleich für die Nebenvalenzen empfindlich ist. Eine Reihe von Versuchen, die der eine von uns in dieser Richtung an einigen Kobaltaminen ausführte, sind bisher ergebnislos geblieben; diese Bemühungen werden aber gegenwärtig noch fortgesetzt.

Berlin, 23. Juni. Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

¹⁾ B. 33, 1746 [1900].

²⁾ J. pr. [2] 31, 169 [1885].

146. A. Westerlund: Über die Jod-bernsteinsäure.

(Eingegangen am 10. Juni 1915.)

Nach Behandlung gewisser Fruchtsäfte mit Jod konnten H. Brunner und E. Chuard¹⁾ einen Sirup erhalten, welcher mit Bleiessig ein schwer lösliches, weißes Salz gab, das sie den Analysen zufolge als basisches jodbernsteinsaures Bleioxyd ansahen. Einen ähnlichen Sirup und daraus ein Bleisalz von derselben Zusammensetzung, wie das mittels der Fruchtsäfte dargestellte, erhielten dieselben Verfasser durch Behandlung von Brombernsteinsäure in Alkohollösung mit Jodkalium²⁾. Neulich hat B. Holmberg³⁾ versucht, eine Jodbernsteinsäure durch Umsatz von *l*-brom-bernsteinsaurem Salz mit Jodkalium in wäßriger Lösung darzustellen, wobei er fand, daß die gewünschte Substitution freilich stattfinden kann, aber da auch umkehrbare Reaktionen mit im Spiel sind, konnte er in dieser Weise nur eine brombernsteinsäure-haltige Jodbernsteinsäure erhalten. Eine reine, krystallisierte und zwar linksdrehende Jodbernsteinsäure konnte Holmberg⁴⁾ dagegen erhalten, indem er Jodkalium auf Äpfellactonsäure (aus *l*-Brombernsteinsäure) einwirken ließ; in derselben Weise würde es natürlich möglich sein, aus inaktiver Brombernsteinsäure die ebenfalls inaktive Jodbernsteinsäure darzustellen. Diese Methode ist indessen ziemlich kostbar und auch etwas umständlich, und da die Jodbernsteinsäure wegen ihrer einfachen Zusammensetzung und auch aus anderen Gründen einer näheren Untersuchung wert sein dürfte, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Dr. Holmberg einige Versuche gemacht, sie leichter zugänglich zu machen.

Da H. Finkelstein⁵⁾ gezeigt hat, daß Jodnatrium in Acetonlösung leicht mit organischen Chloriden und Bromiden reagiert, lag es nahe nachzusehen, ob nicht die Brombernsteinsäure sich in dieser Weise in Jodbernsteinsäure umwandeln läßt. Wie schon der erste Versuch zeigte, gelingt dies in der Tat sehr leicht und bequem, und es konnte so die inaktive Jodbernsteinsäure in fester und völlig reiner Form erhalten werden.

Versuche, in der erwähnten Weise aus der *l*-Brombernsteinsäure auch eine aktive Jodbernsteinsäure darzustellen, schlugen fehl, indem ein völlig inaktives Produkt entstand. Einige Versuche mit nach Holmbergs Vorschrift gewonnener aktiver Jodbernsteinsäure haben indessen gezeigt, daß die aktiven Formen dieser Säure außerordentlich leicht durch Jodide sowohl in wäßriger wie in acetonischer Lösung

¹⁾ B. 19, 525 [1886]. ²⁾ B. 30, 200 [1897]. ³⁾ J. pr. [2] 88, 585 [1913].

⁴⁾ a. a. O., S. 588.

⁵⁾ B. 43, 1528 [1910].

racemisiert werden, so daß es möglich scheint, daß die Inaktivität der durch Behandlung von aktiver Brombernsteinsäure mit Jodnatrium in Acetonlösung gebildeten Jodbernsteinsäure auf einen sekundären Vorgang zurückzuführen ist. Wegen des stereochemischen Interesses beabsichtige ich diese Verhältnisse näher zu untersuchen, sobald Zeit und Zugang zu den erforderlichen Materialien mir dies erlaubt.

Experimentelles.

Inaktive Jod-bernsteinsäure.

Inaktive, stark fumarsäurehaltige Brombernsteinsäure von Kahlbaum wurde mit schwach erwärmtem Wasser behandelt, wobei die Fumarsäure zum größten Teil ungelöst zurückblieb. Nach Erkalten und Abfiltrieren einer kleinen Menge dabei auskrystallisierter Fumarsäure wurde durch Extraktion mit Äther fast völlig reine Brombernsteinsäure zurückgewonnen. 4.1 g von dieser Säure wurden in 10 g Aceton gelöst, bezw. aufgeschlämmt, und mit einer Lösung von 3.1 g wasserfreies Natriumjodid in derselben Menge Aceton versetzt. Dabei entstand klare Lösung, aber schon nach einigen Minuten begann sich Bromnatrium auszuscheiden und das Gemisch braungelb von freigemachtem Jod zu werden. Am folgenden Tag wurde das Bromnatrium abfiltriert und das Aceton bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Der Rückstand trocknete im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer rotbraunen, krystallinischen Masse ein. Ausbeute: 5.4 g. Diese rohe Jodbernsteinsäure wurde in 20 g Wasser gelöst; nach Entfärben mit Schwefligsäurewasser wurde sie durch zweimalige Extraktion mit etwa demselben Volumen Äther in farbloser Form zurückgewonnen. In einem anderen Versuch wurde krystallwasserhaltiges Jodnatrium verwendet, was keinen Unterschied hervorrief. Zum Schluß wurde die Jodbernsteinsäure fein pulverisiert und in etwas Benzol aufgeschlämmt. In gelinder Wärme wurde dann Essigäther tropfenweise zugesetzt, bis die Säure in Lösung gegangen war, wonach eine größere Quantität Benzol noch zugefügt wurde. Dabei fiel sofort etwas flockige Substanz aus, die möglichst schnell abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat krystallisierte dann allmählich die Jodbernsteinsäure als voluminöse, blendend weiße Masse aus. Schmelzpunkt nach vorangegangener Braunfärbung: 135—140°.

0.4417 g Sbst.: 0.3216 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.3174 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 6.13 cem 0.4269 *n*-Kali. Nach Zusatz von noch 4 cem Lauge, zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad und Sättigung mit Kohlensäure wurden 8.10 cem 0.1604 *n*-AgNO₃ verbraucht.

C₄H₅O₄J = (244). Ber. C 19.67, H 2.05, J 52.02, Äquiv.-Gew. 122.0.
Gef. » 19.86, » 2.03, » 51.95, » » 121.3.

Die inaktive Jodbernsteinsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther, sehr schwer löslich in Benzol. Mit Bleiessig gab sie eine amorphe weiße Fällung, die bei Erhitzung für sich oder in Wasser suspendiert durch Bildung von Jodblei schnell gelb wurde. Nach möglichst schneller Neutralisation mit Kali gab die Jodbernsteinsäure mit Silbernitrat eine starke gelbe Fällung, die sich zum Teil in Salpetersäure löste, wobei jedoch eine bedeutende Menge Jodsilber ungelöst blieb. In einer frisch dargestellten Lösung der Jodbernsteinsäure in Wasser gab Silbernitrat keine Fällung, aber schon nach einigen Minuten begann sich Jodsilber auszuschcheiden, dessen Menge ziemlich schnell größer wurde. Ähnlich verhielt sich eine Lösung der Säure in verdünnter Salpetersäure, wenn auch hier die Jodsilber-Ausscheidung etwas langsamer als in der Lösung in reinem Wasser vor sich ging. Die Jodbernsteinsäure ist also eine sehr unbeständige Substanz, und wie eine Messung von B. Holmberg¹⁾ zeigt, zerfällt sie primär (und umkehrbar) in Jodid und Äpfellactonsäure, welch letztere zu Äpfelsäure verseift wird, oder sie spaltet auch Jodwasserstoff ab und geht in Fumarsäure über, deren Bildung Brunner und Chuard²⁾ neben der Äpfelsäurebildung nachgewiesen haben.

Einwirkung von Jodnatrium auf *l*-Brom-bernsteinsäure.

3.5 g *l*-Brombernsteinsäure wurden wie oben mit krystallwasserhaltigem Jodnatrium behandelt. Nach freiwilligem Verdunsten des Acetons und Lösen des Rückstandes in Wasser wurde mit Schwefelsäure entfärbt. Die so erhaltene, farblose und völlig klare Lösung zeigte keine wahrnehmbare Drehung. Auch nach Extraktion der gebildeten Jodbernsteinsäure mit Äther und Umkrystallisieren wie oben konnte kein Drehungsvermögen konstatiert werden und der Schmelzpunkt war auch für dieses Präparat etwa 140° nach Braunfärbung.

Racemisierung aktiver Jod-bernsteinsäure.

Nach Holmbergs³⁾ Vorschrift wurde aus 6 g *l*-Brombernsteinsäure, mit 8.7 g Soda in 50 ccm Wasser neutralisiert, Äpfellactonsäure dargestellt und zu der von Bromsilber befreiten Lösung dieser Säure 15 g Jodkalium zugesetzt. Nach einer halben Stunde wurde mit 8 g Schwefelsäure (mit etwas Wasser verdünnt) sauer gemacht und dann mit 50 + 100 ccm Äther extrahiert. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers wurden $2.4 + 1.5 = 3.9$ g *l*-Jodbernsteinsäure erhalten, welche in Essigäther das Drehvermögen $[\alpha]_D^{17} = -80.1^\circ$ zeigte (0.8802 g

¹⁾ J. pr. [2] 87, 465 [1913]; siehe auch J. pr. [2] 88, 588 [1913].

²⁾ a. a. O.

³⁾ J. pr. [2] 88, 570, 588 [1913].

in Essigäther bis 10 ccm gelöst gaben $\alpha_D^{17} = -7.05^\circ$. Nach Umkrystallisieren aus Essigäther und Benzol zeigten 0.6243 g in Aceton bis auf 10 ccm gelöst $\alpha_D^{17} = -4.8^\circ$, woraus $[\alpha]_D^{17} = -76.9^\circ$ ¹⁾.

1.29 g von dieser *l*-Jodbernsteinsäure wurden mit 1.86 g krystallisiertem Jodnatrium in Wasser zu 20 ccm gelöst. Die frisch bereitete Lösung zeigte $1.894 \alpha_D = -6.3^\circ$. Das gefüllte Polarimeterrohr wurde bei 25° aufbewahrt und nach bestimmten Zeiten wurde die Drehung wieder bestimmt. Folgende Tabelle gibt die Drehungen an. In derselben bedeuten: T die Zeit in Stunden (von der ersten Ablesung bei 25° gerechnet), $-1.894 \alpha_D$ die abgelesene Linksdrehung und C die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante i. e. .

$$C = \frac{1}{T} \log \text{nat} \frac{\alpha_0}{\alpha_T}.$$

T	0	2.2	5	9
-1.894α . . .	5.8°	3.5°	2.0°	0.8°
C	—	0.23	0.21	0.22

$$C = 0.22.$$

Für *l*-Brombernsteinsäure und Bromnatrium unter denselben Bedingungen fand Holmberg ²⁾ $C = 0.0068$; die Jodbernsteinsäure wird also sehr viel schneller als jene Säure racemisiert, wenn das dem gebundenen Halogen entsprechende Ion anwesend ist.

Auch in Aceton wirkt Jodnatrium racemisierend auf die *l*-Jodbernsteinsäure, wie die folgenden Versuche zeigen:

1 g *l*-Jodbernsteinsäure und $\frac{1}{2}$ g krystallisiertes Jodnatrium wurden zusammen in 10 g Aceton gelöst und die Lösung sich selbst bis zum folgenden Tag überlassen. Dann wurde das Aceton durch freiwillige Abdunstung entfernt und der braune Rückstand mit etwa 20 ccm Äther digeriert. Nach Entfärben der Ätherlösung mit einigen Tropfen Schwefligsäurewasser zeigte sie kein wahrnehmbares Drehungsvermögen.

In einem anderen Versuch wurde 1 g *l*-Jodbernsteinsäure und 0.1 g Jod zusammen in 10 g Aceton gelöst und dann das Gemisch genau wie in dem vorigen Versuch behandelt. Die zum Schluß erhaltene ätherische Lösung (20 ccm Äther) zeigte $1.894 \alpha_D^{17} = -5.7^\circ$.

Schließlich wurde 1 g *l*-Jodbernsteinsäure allein wie oben behandelt. Die Ätherlösung zeigte $1.894 \alpha_D^{17} = -5.3^\circ$.

Die nach Verdunsten des Äthers in den beiden letzten Versuchen regenerierte Jodbernsteinsäure wurde in Wasser gelöst und mit Bleiessig gefällt. Das basische Bleisalz wurde mit 15 ccm 2*n*-Schwefelsäure versetzt und das

¹⁾ Nach 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur war die Drehung unverändert.

²⁾ J. pr. [2] 88, 580 [1913].

Bleisulfat abfiltriert, wonach das Filtrat zusammen mit 5 ccm Waschwasser 1.894 $\alpha_D^{17} = -3.4^\circ$ zeigte. Die wäßrige Lösung wurde mit Äther extrahiert, wobei eine *l*-Jodbernsteinsäure zurückgewonnen wurde, von welcher 0.5419 g, in Essigäther zu 10 ccm gelöst, eine Drehung von $\alpha_D^{17} = -4.0^\circ$ zeigte, i. e. $[\alpha]_D^{17} = -73.8^\circ$.

Da die zurückgewonnene Säure kaum mehr ganz rein war, wird also weder in eigener noch in jodhaltiger Lösung in Aceton die aktive Jodbernsteinsäure in nennenswertem Grade racemisiert, wohl aber, wenn auch Jodnatrium anwesend ist.

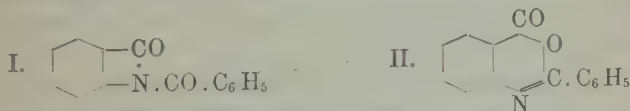
Lund, Medizinisch-chemisches Institut, Juni 1915.

147. Gustav Heller: Über die Konstitution der Acyl-anthranile. 9. Mitteilung über Anthranil¹⁾.

[Mitteil. aus d. Laborat. für angew. Chemie u. Pharmazie der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 24. Juni 1915.)

Bezüglich der Konstitution der Acylanthranile gehen die Ansichten bisher noch auseinander. Friedländer und Wleügel²⁾ beobachteten, daß Anthranil mit Benzoylchlorid beim Erwärmen reagiert, und sie erteilten dem erhaltenen Benzoyl-anthranil die Formel I. Durch



Erwärmen mit verdünnten Alkalien oder Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol nimmt die Substanz leicht Wasser auf unter Bildung von Benzoylanthranilsäure. Die Bildung des Benzoylanthranils wird aber erst durch Erhitzen von Anthranil mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 145—150° quantitativ³⁾. Dies erscheint nicht auffallend, da gleichzeitig gezeigt werden konnte, daß in ähnlicher Weise Isatin und Indigo nur schwer acylierbar sind. Beim Benzoylieren von Anthranil in Pyridinlösung wird bei niedriger Temperatur nur 10% der angewandten Base an Benzoylanthranil erhalten⁴⁾, beim Erhitzen auf dem Wasserbade dagegen 75%⁴⁾.

¹⁾ Vorhergehende Abhandlung B. **44**, 2418 [1911]. ²⁾ B. **16**, 2229 [1883].

³⁾ G. Heller, B. **36**, 2766 [1903].

⁴⁾ G. Heller, J. pr. [2] **77**, 153, 167 [1908].

G. Heller und G. Fießelmann zeigten ferner, daß dieselbe Acylverbindung auch entsteht, wenn man Anthranilsäure in Pyridinlösung benzoiliert¹⁾; nebenbei bildet sich immer Benzoylanthranilsäure in ungefähr gleicher Menge²⁾ und ein geringer Wassergehalt des Pyridins, so daß es nicht mehr zur Abscheidung von salzsaurem Pyridin kommt, ändert nicht viel an dem Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte. Die ringschließende Wirkung ist demnach auf die sogenannte »Reaktionsschwingung« zurückzuführen, deren Existenz auch in andern Fällen dargelegt und begründet wurde³⁾.

Angeli und Angelico⁴⁾ erhielten durch Oxydation von β -Nitroso-phenyl-indol in alkalischer Lösung Benzoylanthranilsäure⁵⁾ und fanden, daß diese durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Benzoylanthranil übergeht, was auch durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bewerkstelligt werden kann¹⁾. Sie gaben dem Anhydrid das Symbol II (sogen. Metoxazon-Form, nach Richter Phenyl-3-oxo-1-[benzoxazin-2.4]), welches von einer tautomeren Formel der Benzoylanthranilsäure herzuleiten wäre, ohne aber einen experimentellen Beweis beizufügen. Ein solcher ist auch nicht in der von E. v. Meyer⁶⁾ gefundenen Darstellungsmethode des Benzoylanthranils durch Erhitzen von Isatosäure mit Benzoylchlorid enthalten und nicht in der von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg⁷⁾ gegebenen Darstellung durch Destillation des Einwirkungsproduktes von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure unter vermindertem Druck, ebensowenig in der Bildung aus Anthranilsäure und Benzanilidimidchlorid nach O. Mumm und Hesse⁸⁾.

Acet-anthranil ist zuerst von Bredt und Hof⁹⁾ erhalten worden und zwar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den sauren Carboxy-anthranilsäure-äthylester unter Rückfluß. Die Reaktion ist analog der Bildungsweise des Benzoylanthranils nach E. v.

¹⁾ A. **324**, 134 [1902].

²⁾ Die vorläufige Angabe, daß auch in sodaalkalischer Lösung Benzoylanthranil entsteht (B. **43**, 2571 [1910]), ist dahin zu ändern, daß es sich anscheinend um ein gemischtes Anhydrid handelt, wie bei der *p*- und *m*-Säure (B. **46**, 3978 [1913]). Die Substanz wurde nicht näher untersucht.

³⁾ A. **332**, 286 [1904]. Z. Ang. **20**, 1693 [1907]. B. **39**, 2342 [1906].

⁴⁾ G. **30**, II, 268. C. **1900**, II, 1080.

⁵⁾ Durch Oxydation ist die Säure noch aus verschiedenen andern heterocyclischen Verbindungen erhalten worden.

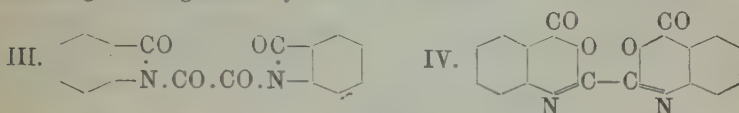
⁶⁾ J. pr. [2] **30**, 486 [1884]; **33**, 19 [1887]. ⁷⁾ B. **35**, 3483 [1902].

⁸⁾ B. **43**, 2505 [1910]; vergl. dagegen B. **43**, 3355 [1910]; J. pr. [2] **80**, 330 [1909].

⁹⁾ B. **33**, 29 [1900].

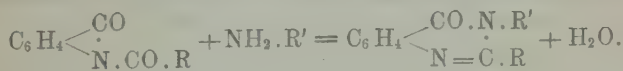
Meyer, da bei Anwendung von Acetylchlorid und Wasserbad-Temperatur Isatosäure als Zwischenprodukt entsteht. Es ist ferner Acetantranil durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anthranil in der Hitze, sowie auch auf Acetantranilsäure von Anschütz und Schmidt¹⁾ dargestellt worden; Bogert, Gortner und Amend²⁾ haben kürzlich letztere Methode etwas vereinfacht.

Durch Erhitzen von Oxalyl-bis-antranilsäure mit Essigsäureanhydrid ist von Bogert und Gortner³⁾ Oxalyl-bis-antranil erhalten worden, dem je nach der einen oder andern Konstitutionsauffassung die folgenden Symbole zukommen:



Ganz rein erhält man diese Substanz durch Erhitzen von Oxalyl-antranilsäure mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid bis zur Lösung. Nach eventueller Filtration scheidet die Flüssigkeit bei weiterem Kochen Oxalyl-bis-antranil in der Hitze krystallisiert ab. Nach derselben Methode läßt sich auch das noch unbekannte Malonyl-bis-antranil erhalten. Die dazu nötige Malonyl-bis-antranilsäure ist von v. Pollack⁴⁾ beschrieben, aber nicht rein erhalten worden. Die nach seiner Vorschrift dargestellte Säure enthält in der Regel nur wenig der gesuchten Substanz, die aber durch Natriumacetatlösung leicht abgetrennt werden kann. Bequemer erhält man die reine Verbindung durch Einwirkung von Malonylchlorid auf eine ätherische Antranilsäurelösung; analog läßt sich Oxalyl-antranilsäure darstellen. Oxalyl-bis-antranil wird auch direkt aus Oxalylchlorid und Antranilsäure in Pyridinlösung erhalten, bei Anwendung von Malonylchlorid unter diesen Bedingungen entsteht dagegen ein Farbstoff.

Als einzige charakteristische Reaktion der Acylantranile ist die Bildung von Chinazolonen bei der Einwirkung von Basen zu erwähnen, welche von Bogert⁵⁾ und seinen Schülern an zahlreichen Beispielen studiert worden ist. Sie erfolgt nach dem Schema:



¹⁾ B. 35, 3473 [1902]. ²⁾ Am. Soc. 33, 951 [1911].

³⁾ Am. Soc. 32, 122 [1910]. Dort finden sich auch Oxalyl-monoantranile beschrieben.

⁴⁾ M. 26, 327 [1905].

⁵⁾ Am. Soc. 27, 649 [1905] und weitere Arbeiten.

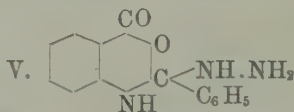
In dieser Weise wird die Umsetzung sowohl von Bogert als auch von Anschütz¹⁾ interpretiert. Letzterer hat mit Schmidt und Greiffenberg den Mechanismus der Reaktion untersucht und findet, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetantranil Acetyl-o-amino-benzamid entsteht, welches bei Behandlung mit Alkali in das Chinazolin übergeht:



Infolgedessen erhält man durch Wechselwirkung von Anilin oder Phenylhydrazin in der Hitze auf Acetantranil direkt die entsprechenden Chinazolone. Bei der Einwirkung dieser Basen auf Benzoylantranil bleibt dagegen die Reaktion auch in der Hitze bei den primären Aufspaltungsprodukten stehen.

Man könnte hier den Einwand machen, daß die Metoxazin-Form Lacton-Charakter besitzt und demnach auch für diese Formel die Umsetzung Geltung haben dürfte.

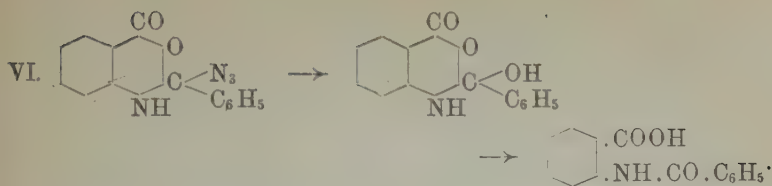
Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß Benzoylantranil in alkoholischer Lösung Hydrazin bei Zimmertemperatur addiert und eine gut krystallisierte Substanz bildet, die kein Säurehydrazid ist, sondern die Formel (V.) besitzen muß, die als 3-Phenyl-3-hydrazino-3,4-dihydro-benzoxazon zu bezeichnen wäre. Dies ergibt sich



daraus, daß die Substanz Lacton-Charakter besitzt und durch vorsichtiges Behandeln mit Alkali zu einer Oxsäure sich aufspalten läßt, welche nur in alkalischer Lösung beständig ist und beim Ansäuern mit Essigsäure das Lacton zurückbildet. Sie gleicht darin dem Phthalophenon, welches, wenngleich schwerer, Wasser aufnimmt und beim Ansäuern Phthalophenon zurückbildet. Dies geschieht auch, wie der Versuch ergab, bei beiden Verbindungen allmählich durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung.

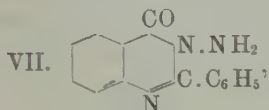
Bei der Einwirkung von salpetriger Säure in saurer Lösung bildet sich ein Azid, welches beim Erhitzen mit Alkali in Benzoylantranilsäure übergeht:

¹⁾ B. 35, 3480 [1902]. Dort wird die ältere Bezeichnung »Miazine« gebraucht.



Letztere entsteht auch aus der Hydrazinoverbindung mit Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen.

Beim Erhitzen mit Alkali oder Essigsäure geht das Additionsprodukt in ein Chinazolon, nämlich 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon (VII.), über.



zolon (VII.), über. Die analoge Verbindung, das 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon (nach Richter 3-Amino-4-keto-2-methyl-3,4-dihydro-1,3-benzdiazin) ist von Bogert und Gortner¹⁾ aus Acetantranil und Hydrazinhydrat in der Hitze erhalten worden. Beim Zusammengeben der Reagenzien in der Kälte läßt sich auch hier das primäre Produkt fassen.

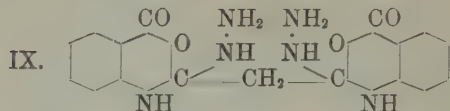
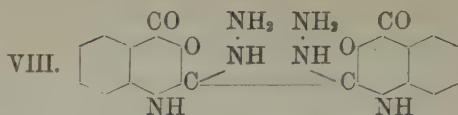
Unter Berücksichtigung der Arbeit von Anschütz sollte man erwarten, daß die Einwirkungsprodukte von Hydrazin auf die Acyl-antranilsäurehydrazide wären; aber die Reaktion erfolgt anscheinend leichter, da das Molekül dem reaktionsfähigen Hydrazin einen neuen Angriffspunkt bietet. Auch zeigen die Substanzen, wie dargestellt, einen anderen Charakter, als man sie bei den Hydraziden findet.

Versuche, das Säurehydrazid der Benzoylantranilsäure darzustellen, mißlingen, sowohl vom Ester wie vom Amid aus; beide traten nicht in Reaktion. Auch war es nicht möglich, das Chlorid der Säure zu gewinnen, da beim Erhitzen mit Thionylchlorid sich im wesentlichen Benzoylantranil bildete. Ebenso konnte Acetyl-antranilsäurehydrazid nicht erhalten werden.

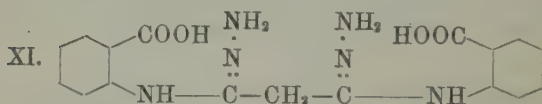
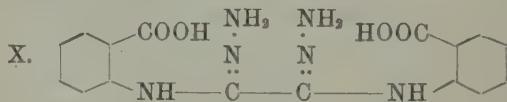
Die Auffassung von der Konstitution dieser zunächst entstehenden Additionsprodukte findet nun eine willkommene Ergänzung in dem Verhalten des erwähnten Oxalyl-bis-antranils und Malonyl-bis-antranils. Auch hier addiert sich in gleicher Weise zweimal Hydrazin und liefert für den ersten Fall 3-Bis-(3-hydrazino-3,4-dihydro-

¹⁾ Am. Soc. **31**, 944 [1909].

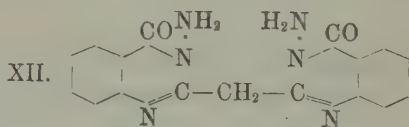
benzoxazon), für den zweiten 3-Methylen-bis-(3-hydrazino-3,4-dihydro-benzoxazon):



Aber die bei der Behandlung mit Alkali zunächst entstehenden Oxyssäuren spalten Wasser ab und geben beim Ansäuern nicht die ursprünglichen Lactone zurück, sondern Hydrazoncarbonsäuren, also Oxalyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon (X.) und Malonyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon (XI.):



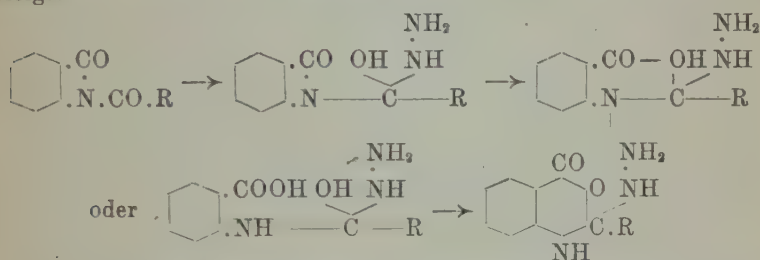
In essigsaurer Lösung geht die Malonylverbindung leicht in Methylen-2-bis-(3-amino-4-chinazolon) über (XII.), während die Oxalylverbindung eine andere, nicht einheitliche Umsetzung erleidet, die nicht näher verfolgt wurde.



Die Bildung der primären Additionsprodukte ist nun dazu angetan, eine Entscheidung bezüglich der beiden möglichen Formeln der Acyl-anthranile herbeizuführen. Von der sogenannten Metoxazon-Form (II.) würden sich die Substanzen durch eine Addition an die Gruppe $\text{N}:\text{C} < \text{R}$ direkt ableiten. Eine solche Reaktion ist aber bisher nicht bekannt geworden, und ich habe mich überzeugt, daß Chinaldin in alkoholischer Lösung selbst bei längerem Kochen mit Hydrazinhydrat unangegriffen bleibt, während Benzylidenanilin in der Kälte in Benzalazin übergeht und o-Nitrobenzyliden-Anilin in o-Nitrobenzal-hydrazon. Auch sollte nach

der Untersuchung von J. Wedel¹⁾ über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone eine dementsprechende Reaktion unter Bildung eines Säurehydrazides eher zu erwarten sein.

Dagegen findet die Erklärung der Bildung der Hydrazin-Additionsverbindungen keine Schwierigkeit, vom anderen Symbol (I.) aus, und die Reaktion verläuft über das zunächst entstehende Anlagerungsprodukt (solche Substanzen sind ja sogar in einzelnen Fällen beständig²⁾), worauf dann Ringöffnung und neuer Zusammenschluß erfolgt:



Damit ist das Vorhandensein des viergliedrigen Ringes in den Acyl-anthranilen bewiesen, und es ergibt sich ferner aus den hier beschriebenen Tatsachen, daß alle Acyl-anthranile dieselbe Konstitution besitzen, wobei aber die Festigkeit des Viererringes starken Schwankungen unterworfen ist. So wird Acetantranil von verdünnter Natronlauge beim Stehen ziemlich rasch, Benzoylantranil in ca. 7 Stunden, Malonyl-bis-antranil in 2–3 Tagen gelöst; Oxalyl-bis-antranil wird mäßig schnell in das schwer lösliche Natriumsalz der Oxalyl-bis-anthranilsäure umgewandelt.

Hingewiesen sei noch auf das Additionsprodukt von Anthranil und Hydrazinhydrat nach Buhlmann und Einhorn³⁾, welches schon durch verdünnte Säure wieder gespalten wird.

Die Untersuchung der Bis-anthranile ist mit Hrn. cand. chem. Hermann Heine ausgeführt worden.

Experimenteller Teil.

3-Phenyl-3-hydrazino-3,4-dihydro-benzoxazon (Formel V).

Das als Ausgangsmaterial dienende Benzoylantranil wurde durch Benzoylieren in Pyridinlösung dargestellt⁴⁾, wobei man vorteilhaft zur Reaktionsmasse nur wenig verdünnte Salzsäure unter Kühlung zugibt,

¹⁾ B. 33, 766 [1900].

²⁾ B. 24, 3006 [1891]; A. 270, 300 [1892]; B. 28, 66 [1895].

³⁾ B. 34, 3791 [1901].

⁴⁾ A. 324, 134 [1902].

worauf beim Stehen das Benzoylanthranil auskrystallisiert und durch Lösen in wenig Benzol und Zugabe von Ligroin rein erhalten wird; aus dem Filtrat scheidet sich auf Zugabe von viel Säure Benzoylanthranilsäure ab; zum Teil wurde das Material auch durch Kondensation von Benzoylanthranilsäure mit 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade gewonnen.

Ein Teil Benzoylanthranil wurde mit 60 Teilen absolutem Alkohol durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, etwas abgekühlt und zwei Teile 50-prozentiges Hydrazinhydrat zugegeben, worauf bei weiterem Abkühlen das Reaktionsprodukt alsbald in feinen, farblosen Nadelbüscheln auskrystallisiert. 0.9 Teile. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Alkohol und Essigester, ziemlich leicht in heißem Benzol und krystallisiert aus Essigester, sowie aus Alkohol in Nadeln. Die in der ersten Art erhaltenen schmelzen bei 187—188° unter Gasentwicklung, die aus Alkohol dagegen 4° höher, ohne daß anscheinend ein chemischer Unterschied besteht. Die Mischprobe zeigt einen in der Mitte liegenden Schmelzpunkt und beim Aufbewahren sinkt derselbe allmählich. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert.

0.1653 g Sbst.: 0.3992 g CO₂, 0.0697 g H₂O. — 0.1121 g Sbst.: 15.8 ccm N (14.5°, 754 mm).

C₁₄H₁₃O₂N₂. Ber. C 65.90, H 5.09, N 16.47.

Gef. » 65.86, » 4.70, » 16.40.

Um die Lactonnatur der Substanz zu zeigen, erhitzt man 0.5 g mit 5 g Wasser und 10 g 7-proz. Natronlauge auf lebhaft siedendem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln, bis die Substanz gerade in Lösung geht und kühlt dann sofort ab. Bei einiger Übung trifft man leicht den Punkt, bei dem die Flüssigkeit nachher nur wenig unveränderte Substanz und Umlagerungsprodukt suspendiert enthält. Das Filtrat scheidet beim Ansäuern mit Essigsäure oder auch nach längerem Einleiten von Kohlendioxyd die ursprüngliche Substanz wieder ab.

Beim Erhitzen des Lactons mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erfolgt Lösung und nach einiger Zeit wieder Krystallabscheidung, die im wesentlichen aus Benzoylanthranilsäure besteht. (Im Filtrat findet sich Umlagerungsprodukt.) Ihre Bildung erfolgt glatter beim Verreiben und 24-stündigem Stehen mit rauchender Salzsäure.

3-Phenyl-3-azido-3.4-dihydro-benzoxazon (Formel VI).

Wird die Hydrazinverbindung in die hundertfache Menge Wasser eingetragen und konzentrierte Salzsäure bis zur Lösung zugegeben, dann in Eis gekühlt und Nitritlösung zugefügt, so bildet sich ein farb-

loser, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin und krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 111—112° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1063 g Sbst.: 19.3 ccm N (13°, 747 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_4$. Ber. N 21.05. Gef. N 21.09.

Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge geht die Substanz in Lösung unter glatter Bildung von Benzoylanthranilsäure.

2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon (Formel VII).

1 g Hydrazinverbindung wird in der 15-fachen Menge 60-prozentiger Essigsäure auf dem Wasserbade gelöst und eine Viertelstunde erhitzt, dann allmählich Wasser zugegeben, worauf in der Hitze Krystallisation erfolgt. Die gleiche Reaktion findet statt, wenn man, wie oben, mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt; nach erfolgter Lösung scheidet sich bald das Chinazolon krystallisiert ab. Es ist löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Äther, schwer in Ligroin und krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°. In verdünnter Salzsäure ist die Substanz leicht löslich.

0.1607 g Sbst.: 0.4179 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.1097 g Sbst.: 16.65 ccm N (14.5°, 752 mm).

$C_{14}H_{11}ON_2$. Ber. C 70.90, H 4.64, N 17.72.

Gef. » 70.92, » 4.30, » 17.64.

3-Methyl-3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon.

Die Substanz bildet sich durch Lösen von 1 g Acetantranil in 15 g absolutem Alkohol auf Zusatz von 2 g Hydrazinhydrat und krystallisiert alsbald in farblosen Nadelbüscheln vom Schmp. 148° unter Gasentwicklung. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser, heißem Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin und wird aus Benzol umkrystallisiert. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert. Verdünnte Natronlauge löst leichter als Wasser und Essigsäure scheidet daraus unveränderte Substanz ab.

0.0828 g Sbst.: 15.1 ccm N (13.5°, 752 mm).

$C_9H_{11}O_2N_2$. Ber. N 21.76. Gef. N 21.29.

Durch Erhitzen mit Essigsäure auf dem Wasserbade lagert sich die Verbindung in 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon um, das von Bogert und Gortner beschrieben ist und bei 150° ohne Gasentwicklung schmilzt.

Malonyl-bis-anthranil.

Arbeitet man zur Darstellung von Malonyl-bis-anthranilsäure nach der Vorschrift von v. Pollack, so ist es nötig, die Säure mit Wasser und Natriumacetat einige Zeit zu verrühren. Aus dem Filtrat wird dann die gereinigte Säure durch Zugabe von Essigsäure in der Hitze zur Abscheidung gebracht.

Ganz rein erhält man das Präparat in folgender Weise: 19 g Anthranilsäure wurden in absolutem Äther gelöst und 4.8 g Malonylchlorid zugetropft, worauf sich sofort salzsaure Anthranilsäure und Malonyl-bis-anthranilsäure abschieden. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesogen und die Substanzmischung mit Wasser durchgerührt und wieder filtriert. Die so erhaltene Säure löst sich fast völlig in kalter Natriumacetatlösung, wird, wie oben, wieder ausgefällt und schmilzt dann bei 246° unter Aufschäumen.

Ein Teil Säure wurde mit der fünfzehnfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Rückfluß erhitzt bis zur Lösung; bei Anwendung von größeren Mengen scheidet sich manchmal schon in der Hitze ein Teil des Reaktionsproduktes ab. Die nach dem Erkalten filtrierte Substanz wird aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert und so in langen, gelben, verästelten Nadeln erhalten, die gegen 239° zu sintern beginnen, sich dunkel färben und unter Gasentwicklung gegen 242° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 55 % der angewandten Säure. Von organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung nur schwer aufgenommen; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure findet sehr langsam Wasseraufnahme unter Bildung von Malonyl-bis-anthranilsäure statt, ebenso mit heißer Sodalösung, rascher dagegen mit verdünnter Natronlauge.

0.1675 g Sb.: 0.4095 g CO_2 , 0.0549 g H_2O . — 0.1569 g Sb.: 0.3818 g CO_2 , 0.0497 g H_2O . — 0.1876 g Sb.: 15.85 ccm N (23° , 738 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 66.66, H 3.27, N 9.15.

Gef. » 66.69, 66.36, » 3.67, 3.54, » 9.46.

3-Methylen-bis-(3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon)
(Formel IX).

Ein Teil feingepulvertes Malonyl-bis-anthranil wird mit der 20-fachen Menge absoluten Alkohols und zwei Teilen 50-proz. Hydrazinlösung längere Zeit geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen, wobei die Masse sich in einen Brei farbloser Krystalle verwandelt, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Die Substanz ist kaum löslich in organischen Solvenzien, leicht in verdünnter Salzsäure und ließ sich nicht unverändert umkrystallisieren. Sie zeigt gegen 170° Sinterungserscheinung, färbt sich oberhalb 230° allmählich

rotbraun, schmilzt aber bis 295° nicht. Sie wird von verdünnter Natronlauge bei Zimmertemperatur alsbald gelöst; beim Stehen scheidet sich ein violetter Farbstoff aus, der von konzentrierter Schwefelsäure carminrot aufgenommen wird. Von verdünnter Soda wird die Hydrazinverbindung bei etwa 60° ziemlich rasch unter Rotfärbung gelöst, von verdünntem Ammoniak nach etwa zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert.

0.1704 g Sbst.: 0.3436 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.0758 g Sbst.: 15.25 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₇H₁₈O₄N₆. Ber. C 55.13, H 4.87, N 22.70.

Gef. » 54.99, » 5.20, » 23.00.

Malonyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon (Formel XI).

Obwohl sich die Hydrazinverbindung mit verdünnter Natronlauge schon bei Zimmertemperatur löst, wird die Aufspaltung besser mit Sodalösung vorgenommen und 1 g mit 40 g Wasser und 1 g calcinierter Soda auf dem Wasserbade bis gerade zur Lösung erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit Essigsäure angesäuert und von einer geringen Menge Farbstoff abfiltriert. Bei längerem Stehen scheidet sich dann die Säure in feinen Knollen aus. Sie ist im allgemeinen schwer löslich, mäßig leicht dagegen in Essigester, 50-proz. Essigsäure und 96-proz. Alkohol und scheidet sich aus letzterem als schwach rötliches Krystallpulver, untermischt mit Knollen, also anscheinend in zwei stereoisomeren Formen ab. Die Substanz färbt sich oberhalb 250° allmählich dunkel und schmilzt gegen 295° unter schwacher Gasentwicklung. Verdünnte Soda löst bei Zimmertemperatur ziemlich leicht; Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert. ⁿ/₁₀-Alkali nimmt die reine Säure leicht auf und auf Zugabe der äquivalenten Menge Säure krystallisiert die Substanz alsbald wieder aus, während die ursprüngliche Hydrazinverbindung unter diesen Bedingungen zwar auch in Lösung geht, aber beim Ansäuern nicht sofort die Säure abscheidet, ein Zeichen, daß die Aufspaltung nicht glatt erfolgt.

0.1535 g Sbst.: 0.3123 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.0702 g Sbst.: 14.20 ccm N (17°, 744 mm).

C₁₇H₁₈O₄N₆. Ber. C 55.14, H 4.86, N 22.70.

Gef. » 55.49, » 4.14, » 22.86.

Die Zahlen deuten darauf hin, daß die Rotfärbung der Substanz durch Oxydation bedingt ist.

Methylen-2-bis-(3-amino-4-chinazolon) (Formel XII).

0.5 g 3-Methylen-bis-(3-hydrazino-3,4-dihydro-benzoxazon) wurden mit 10 g 50-proz. Essigsäure über freier Flamme bis zur Lösung er-

hitzt. Beim weiteren Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt das Umlagerungsprodukt sich bald abzuscheiden. In mineralsaurer Lösung findet keine Chinazolinbildung statt, ebenso wenig mit Alkali. Die Substanz ist im allgemeinen sehr schwer löslich, leicht in Pyridin und Nitrobenzol und wurde aus letzterem Lösungsmittel unter mäßigem Erhitzen umkrystallisiert, wobei schwach gelbe, verfilzte Nadeln erhalten wurden, die sich leicht in verdünnten Säuren, aber nicht in Alkali lösen. Die Verbindung färbt sich oberhalb 250° allmählich dunkel, ist aber bis 300° nicht geschmolzen.

0.1130 g Sbst.: 0.2509 g CO₂, 0.0457 g H₂O. — 0.0627 g Sbst.: 13.85 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₇H₁₄O₂N₆. Ber. C 61.08, H 4.19, N 25.15.
Gef. » 60.56, » 4.53, » 25.23.

Oxalyl-bis-anthranil (Formel III).

Die Oxalyl-bis-anthranilsäure läßt sich außer nach den in der Literatur angegebenen Methoden auch leicht, entsprechend der Malonylverbindung, durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf eine ätherische Lösung von Anthranilsäure erhalten.

Ein Teil der Säure wurde mit der 30-fachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erhitzt. Man kann dann eventuell heiß filtrieren und bei weiterem Kochen scheidet sich dann Oxalyl-bis-anthranil in feinen, schwach gelben Nadeln ab. Nimmt die Ausscheidung nicht mehr zu, so läßt man etwas abkühlen, filtriert und wäscht mit Essigsäureanhydrid und dann mit Äther aus. Schmp. 350° (Bogert und Gortner 345°). Dieselbe Substanz entsteht, wenn man 10.3 g Anthranilsäure in 50 g Pyridin löst und 4.8 g Oxalylchlorid unter Eiskühlung zugibt. Nach mehrstündigem Stehen wird die dickbreiige Masse mit etwa 30 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert und mit Pyridin und verdünnter Salzsäure, dann mit Salzsäure und Wasser gewaschen und so Oxalylanthranil in Menge von 9.5 g erhalten. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Sie läßt sich wohl umkrystallisieren, doch sinkt der Schmelzpunkt dabei etwas. Die Substanz wird von verdünnter Natronlauge in der Hitze, langsam auch von Soda unter Bildung von Oxalylanthranilsäure aufgenommen.

0.1689 g Sbst.: 0.4053 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1124 g Sbst.: 9.25 ccm N (18.5°, 750 mm).

C₁₆H₈O₄N₂. Ber. C 65.75, H 2.74, N 9.59.
Gef. » 65.44, » 2.99, » 9.35.

3-Bis-(3-hydrazino-3,4-dihydro-benzoxazon) (Formel VIII).

Die Addition von Hydrazin an Oxalyl-bis-anthranil wird mit denselben Gewichtsverhältnissen vorgenommen, wie mit Malonyl-bis-anthranil, nur erwärmt man $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf 40—45° und läßt dann bis zum anderen Tage stehen; die wie oben filtrierte Substanz wird sorgfältig im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Verbindung entspricht in ihrem Verhalten vollständig dem Malonylderivat, ist jedoch in Alkali schwer löslich, ebenso in Mineralsäure und reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze. Auch läßt sie sich nicht umkrystallisieren; sie schmilzt bei 219—220° unter Aufschäumen.

0.1687 g Sbst.: 0.3295 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.0855 g Sbst.: 17.15 ccm N (14°, 754 mm).

C₁₆H₁₆O₄N₆. Ber. $\hat{C}$ 53.93, H 4.50, N 23.60.
Gef. » 53.27, » 4.80, » 23.41.

Oxalyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon (Formel X).

1 g Hydrazinverbindung wurde mit 40 g Wasser auf 70° erwärmt und tropfenweise Natronlauge bis zur Lösung zugegeben, wobei die Flüssigkeit sich gelb färbt. Nach Abkühlen und Filtrieren wird mit Essigsäure angesäuert, worauf die Substanz nach längerem Stehen sich abscheidet. Sie ist recht schwer löslich und wird aus der 500-fachen Menge zuvor erhitzten, 96-proz. Alkohols umkrystallisiert, wobei lanzettförmige, verwachsene, schwach citronengelbe Nadeln erhalten werden, die bei 177—178° schmelzen und in verdünnter Soda löslich sind.

0.1574 g Sbst.: 0.3088 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.0920 g Sbst.: 18.55 ccm N (15°, 752 mm).

C₁₆H₁₆O₄N₆. Ber. C 53.93, H 4.50, N 23.59.
Gef. » 53.51, » 4.64, » 23.25.

148. C. Paal und Anton Schwarz: Über die Adsorption des Acetylens durch kolloidales Platin, Iridium und Osmium und durch Platinschwarz.

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. Juni 1915.)

Wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Christian Hohenegger nachgewiesen hat, zeigt elementares Palladium die Eigenschaft, große Mengen von Acetylen¹⁾ zu adsorbieren. Die schon vor mehreren Jahren angestellten Versuche hatten ergeben, daß die

¹⁾ B. 43, 2684, 2693 [1910]; 46, 128 [1913].

Aufnahme des Gases sowohl durch das nach Paal-Amberger dargestellte flüssige Palladiumhydrosol¹⁾ als auch durch Palladiumschwarz in wäßriger Suspension und in trockenem Zustande nur allmählich stattfindet. Die Adsorption verläuft anfangs relativ rasch und verlangsamt sich mehr und mehr. Durch Anwendung gelinder Wärme und schwachen Überdrucks gelingt es dann, noch weitere Mengen von Acetylen zur Adsorption zu bringen, bis schließlich nach einigen Tagen der Prozeß definitiv zum Stillstand kommt.

Dieser langsam verlaufende Vorgang ist bedingt durch die Eigenschaft des Palladiums, das auf seiner Oberfläche verdichtete Acetylen allmählich zu verändern und in noch nicht näher untersuchte, flüssige und feste Polymerisations- oder Kondensationsprodukte überzuführen, die das kolloidale oder feinverteilte Metall umhüllen und so das Adsorptionsvermögen des Palladiums für Acetylen stetig vermindern und bei wiederholter Einwirkung schließlich vernichten.

Im Anschluß an die Versuche mit Palladium haben wir auch das Verhalten von Platinhydrosol²⁾ und Platinschwarz gegen Acetylen geprüft und konnten feststellen, daß auch dieses Metall beträchtliche Mengen des Gases zu adsorbieren vermag, jedoch sind die gefundenen Werte niedriger als beim Palladium und schwanken wie bei diesem, je nach den Versuchsbedingungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Auch konnten wir, wie beim Palladium, feststellen, daß das Platin als Hydrosol, entsprechend seiner größeren Oberflächenentwicklung, mehr Acetylen aufzunehmen vermag wie als Platinschwarz.

Bei Anwendung von Platin als Adsorptionsmittel wird ebenfalls das adsorbierte Acetylen langsam zum Teil in höhermolekulare Produkte verwandelt, die die Metallpartikelchen umhüllen und für weitere Adsorptionen unwirksam machen.

Ferner wurden auch die nach dem Paal-Ambergerschen Verfahren darstellbaren Hydrosole des Iridiums³⁾ und Osmiums⁴⁾ auf ihr Verhalten gegen Acetylen untersucht. Das Ergebnis war, daß Acetylen weder von Iridium noch von Osmium adsorbiert wird.

Acetylen und Platinhydrosol.

Bei den Versuchen über die Adsorption des Acetylens durch Palladiumhydrosol (l. c.) wurde zwecks Ermittlung des vom Metall adsorbierten Gases von der Gesamtmenge des vom Hydrosol aufgenommenen Acetylens ein dem angewandten Volumen der Flüss-

¹⁾ B. 37, 132 [1904]; 38, 1398 [1905].

²⁾ B. 37, 126 [1904].

³⁾ B. 37, 137 [1904].

⁴⁾ B. 40, 1392 [1907].

sigkeit gleiches Gasvolumen in Abzug gebracht, in der, wie die nachfolgend zu beschreibenden Löslichkeitsbestimmungen ergaben, richtigen Annahme, daß die Löslichkeit des Acetylen im Hydrosol nicht erheblich von der in reinem Wasser abweichen würde.

Über die Löslichkeit des Acetylen in reinem Wasser finden sich aus neuerer Zeit Angaben von E. Mueller¹⁾, der feststellte, daß sich in 100 ccm Wasser bei 19° und 755 mm Barometerstand 97.36 ccm = 90.36 ccm (0°, 760 mm) und bei 12° und 755 mm 106.1 ccm = 101.54 ccm (0°, 760 mm) Acetylen lösen. Von unseren für die Adsorptionsversuche verwendeten zwei Präparate von kolloidalem Platin mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid enthielt das eine 50.0 %, das andere 58.7 % Platin in festem Zustande. Wir haben daher die Löslichkeit des Acetylen in wäßrigen Lösungen von protalbinsaurem Natrium bestimmt und den so gefundenen Löslichkeitswert bei unseren Adsorptionsversuchen in Abzug gebracht. Das für die Löslichkeitsbestimmungen benutzte Acetylen enthielt 1.3—2 Vol.-Proz. durch Brom nicht absorbierbare Gase.

Die Löslichkeitsversuche führten wir in einer mit Gasbürette verbundenen Schüttelente²⁾ aus, die wir dann auch zu den Adsorptionsversuchen verwendeten. Das Schüttelgefäß wurde mit Wasser gefüllt und dieses durch gereinigtes Acetylen verdrängt, das dann noch einige Zeit hindurchgeleitet wurde. Hierauf verbanden wir das so vorbereitete Schüttelgefäß mit einer ebenfalls Acetylen enthaltenden Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit), notierten nach Ausgleich des im Schüttelgefäß vorhandenen kleinen Überdrucks das Volumen in der Bürette und saugten unter Vermeidung des Luftzutritts in die Schüttelente 10 ccm der Flüssigkeit ein, deren Lösungsvermögen für das Gas bestimmt werden sollte. Dann wurde der Schüttelapparat in Gang gesetzt. Die Löslichkeitsbestimmungen fanden bei Zimmertemperatur (15—20°) statt.

Die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit ergab sich aus der Differenz zwischen Anfangs- und End-Volumen in der Bürette, wobei zum Anfangsvolumen des Gases das Volumen der eingesaugten Flüssigkeit addiert werden mußte. Da während der längere Zeit in Anspruch nehmenden Adsorptionsversuche mit Acetylen und Platinhydrosol Zimmertemperatur und Luftdruck schwankten, mußten, um vergleichbare Werte zu erhalten, die an der Bürette abgelesenen Anfangs- und End-Volumina auf Normalvolumen (0°, 760 mm) reduziert werden. Die Differenz, abzüglich des vom Hydrosol gelösten Acetylen, ergab dann die Menge des vom Platin adsorbierten Gases.

Aus diesem Grunde haben wir auch bei den Löslichkeitsbestimmungen die Anfangs- und Endvolumina auf 0° und 760 mm reduziert und so das Volumen des gelösten Acetylen auch als Normalvolumen erhalten.

Unsere Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Werte:

¹⁾ J. pr. [2] 58, 22 [1908].

²⁾ B. 41, 813 [1908].

10 ccm reines Wasser lösten in 2 Versuchen bei Zimmertemperatur 9.8 ccm bzw. 9.5 ccm Acetylen (0°, 760 mm).

Schwach alkalisches Wasser, das in 10 ccm 1 Tropfen 25-prozentiger Natronlauge enthielt, nahm in 2 Versuchen 7.85 ccm und 7.91 ccm Acetylen (0°, 760 mm) auf.

Das Lösungsvermögen des Wassers für Acetylen wird also schon durch einen geringen Alkaligehalt nicht unbeträchtlich (um ca. 20 %) herabgesetzt.

Da das Platinhydrosol protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid enthält, so wurde die Löslichkeit des Acetylens in wäßrigen Lösungen dieses Salzes bestimmt.

Für die Versuche dienten zwei Lösungen, von denen die eine in 10 ccm 0.2 g, die andre 0.4 g protalbinsaures Natrium enthielt.

2 Versuche mit den beiden Lösungen ergaben (bei 18°, 718 mm) den gleichen Wert 10.37 ccm (0°, 760 mm).

Mit der 0.4 g Salz enthaltenden Lösung wurden dann noch 2 Bestimmungen (bei 20°, 720 mm) ausgeführt und 9.83 ccm und 9.45 ccm (Normal-Volumen) gefunden. Der Mittelwert der Löslichkeit aus den Versuchen ergab 9.9 ccm. Er unterscheidet sich somit fast gar nicht von der Löslichkeit des Acetylens in reinem Wasser.

I. Versuch: Für den Versuch diente ein Hydrosol, das in 10 ccm Wasser 0.16 g des kolloidalen Platinpräparats mit 58.7 % Pt (= 0.0939 g Pt) enthielt. Das Schüttelgefäß und die damit verbundene Gasbürette waren in der oben angegebenen Weise mit Acetylen gefüllt worden, worauf das Hydrosol eingesaugt und der Schüttelapparat in Gang gesetzt wurde.

Zeit in Minuten:	1	2	5	10	15	50	155
Volumabnahme in ccm ¹⁾ :	4.2	6	11.8	12.6	13.2	14	15.4

Nach 2½ Stunden war die Adsorption sehr langsam geworden. Es wurde nun durch Heben des Quecksilbers in der Bürette ein geringer Überdruck im Schüttelgefäß und, nach Schließen der Verbindungs-Hähne, in der Bürette wieder der normale Druck hergestellt, um die Gefahr einer Gasdiffusion durch den Verbindungsschlauch zu vermeiden.

Nach 4 Stunden waren 21 ccm Gas verschwunden. Der Apparat blieb dann über Nacht in Ruhe. Am folgenden Tag wurde wieder geringer Überdruck hergestellt und weiter geschüttelt. Nach im ganzen 29½-stündiger Versuchsdauer war Volumkonstanz eingetreten.

Das Anfangsvolumen in der Gasbürette betrug 66.4 ccm (13°, 733 mm) = 60.06 ccm (0°, 760 mm), das Endvolumen 45.4 ccm (14°, 730 mm) = 40.7 ccm (0°, 760 mm).

Es waren somit 19.36 ccm Acetylen vom Hydrosol aufgenommen worden, wovon 9.9 ccm, als in der Flüssigkeit gelöst, abzurechnen

¹⁾ Die in diesem und den folgenden Versuchen an der Bürette abgelesenen Volumabnahmen sind nicht jede einzeln auf Normalvolumina reduziert worden; dies geschah nur für Anfangs- und End-Volumina.

sind. Die angewandten 0.0939 g Platin hatten somit 9.46 ccm Acetylen (0° , 760 mm) adsorbiert.

II. Bei diesem Versuche kamen 10 ccm einer wäßrigen Lösung von 0.4 g des 50-prozentigen Platinpräparats ($= 0.2$ g Pt) zur Anwendung. Die Ausführung des Versuchs geschah wie vorstehend angegeben. Nach 80 Minuten waren 13 ccm Gas verschwunden. Es wurde dann geringer Überdruck hergestellt und während des Schüttelns zeitweilig durch eine untergestellte kleine Flamme das Schüttelgefäß auf $40-50^{\circ}$ erwärmt. Nach 93 Stunden 20 Minuten war das Gasvolumen in der Bürette konstant geworden.

Das Anfangsvolumen betrug 65 ccm (20° , 737 mm) $= 57.14$ ccm (0° , 760 mm), das Endvolumen 39.2 ccm (20° , 720 mm) $= 33.64$ ccm (0° , 760 mm).

Es waren somit $23.5-9.9 = 13.6$ ccm Acetylen vom kolloidalen Platin adsorbiert worden.

Ein weiterer Versuch, bei dem 1 g kolloidales Platin ($= 0.5$ g Pt) angewendet worden war, mißlang, da gegen Ende des Versuchs der Apparat undicht wurde. Wir verwendeten dieses mit Acetylen vorbehandelte Platinhydrosol für den folgenden Versuch, um festzustellen, ob es bei erneuter Einwirkung des Gases dieses noch zu adsorbieren vermöge.

III. Das mit Acetylen vorbehandelte Platinhydrosol wurde vor der wiederholten Behandlung mit diesem Gase in lose verschlossenem Kölbchen vier Wochen stehen gelassen und dann in der angegebenen Weise in das Acetylen enthaltende Schüttelgefäß eingesaugt. Das Volumen des Hydrosols betrug 23 ccm. Nachdem bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck Volumkonstanz eingetreten war, setzten wir das Schütteln unter zeitweiliger Anwendung von schwachem Überdruck und Wärme (50°) fort, bis nach vier Tagen der Versuch beendigt war.

Anfangsvolumen 73.2 ccm (18° , 732 mm) $= 64.55$ ccm (0° , 760 mm),

Endvolumen 46 " (15° , 738 ") $= 41.5$ " (0° , 760 ").

Es waren somit 23.05 ccm (0° , 760 mm) Acetylen verbraucht worden. Da aber das Volumen des Hydrosols 23 ccm betrug, die den ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen zufolge 22.77 ccm des Gases zu lösen vermögen, so bleiben nur 0.28 ccm als vom Platin adsorbiertes Acetylen. Durch die Vorbehandlung mit Acetylen hatte also das Platin sein Adsorptionsvermögen für dieses Gas so gut wie vollständig eingebüßt und verhält sich demnach ähnlich wie Palladium (l. c.).

Acetylen und Platinschwarz.

Die Versuche mit in Wasser suspendiertem Palladiumschwarz hatten ergeben (l. c.), daß dieses das Drei- bis Viertausendfache seines Volumens an Acetylen zu adsorbieren vermag, während für trocknes Palladiumschwarz die Werte zwischen 559—1357 schwankten.

Wie die beiden folgenden Versuche lehren, besitzt das in Wasser suspendierte Platinschwarz ein viel geringeres Adsorptionsvermögen für Acetylen.

IV. Für den Versuch verwendeten wir 0.5 g Platinschwarz, welches, in wenig Wasser suspendiert, in das mit Acetylen beschickte Schüttelgefäß eingesaugt wurde, wobei mit soviel Wasser nachgespült wurde, daß sein Volumen im ganzen 10 ccm betrug. Es wurde zuerst bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck, später unter geringem Überdruck und zeitweiligem geringem Erwärmen geschüttelt. Nach 70^h 40' war das Gasvolumen in der Bürette konstant geworden.

Anfangsvolumen 60 ccm (17°, 733 mm) = 53.24 ccm (0°, 760 mm),

Endvolumen 37.6 » (17°, 727 ») = 33.08 » (0°, 760 »).

Es waren 20.16 ccm Acetylen (0°, 760 mm) verbraucht. Da 10 ccm reines Wasser nach unseren Versuchen bei Zimmertemperatur im Mittel 9.65 ccm Acetylen (0°, 760 mm) lösen, ist dieses Volumen abzurechnen und es sind daher von 0.5 g Platinschwarz 10.51 ccm Acetylen adsorbiert worden.

V. Der Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt. Es wurden 0.25 g Platinschwarz, in 10 ccm Wasser suspendiert, verwendet. Nach 74 Stunden hatte Volumkonstanz stattgefunden.

Anfangsvolumen 39.4 ccm (20°, 734 mm) = 34.49 ccm (0°, 760 mm),

Endvolumen 18 » (17°, 725 ») = 15.75 » (0°, 760 »).

0.25 g Platinschwarz hatten somit 18.74—9.65 = 9.09 ccm Acetylen adsorbiert, also fast ebensoviel wie die doppelte Menge Platin im Versuch IV.

Ver- suchs- Nr.	Ver- suchs- Dauer	Gewicht des Pt g	Adsorb. C ₂ H ₂ in ccm (0°, 760 mm)	Gewicht d. adsorb. C ₂ H ₂ g	Adsorb. C ₂ H ₂ auf 100 Tle. Pt	Moleküle C ₂ H ₂ auf 1 Atom Pt	Volumina C ₂ H ₂ auf 1 Vol. Pt
I.	29 ^h 25'	0.0939	9.46	0.01105	11.8	0.885:1	2175:1
II.	95 ^h 20'	0.2	13.6	0.01588	7.84	0.596:1	1462:1
IV.	70 ^h 40'	0.5	10.51	0.01227	2.45	0.184:1	451:1
V.	74 ^h	0.25	9.09	0.01062	4.25	0.332:1	781:1

Ein Vergleich der in obiger Tabelle zusammengestellten Ergebnisse mit den Resultaten der analogen Versuche unter Anwendung

von Palladiumhydrosol und Palladiumschwarz (l. c.) zeigt, daß diese ein erheblich größeres Adsorptionsvermögen für Acetylen besitzen wie die entsprechenden Platinpräparate.

Ganz indifferent gegen Acetylen verhalten sich, wie aus den nachfolgenden Versuchen hervorgeht, die nach Paal und Amberger dargestellten Hydrosole des Iridiums und Osmiums (l. c.).

Diese Versuche wurden in Gemeinschaft mit den HHrn. Dr. Biehler¹⁾ und Dr. Goes²⁾ im Zusammenhange mit einer Prüfung des katalytischen Verhaltens der vorgenannten Hydrosole ausgeführt.

Acetylen und Iridiumhydrosol.

VI. Der Adsorptionsversuch mit Iridiumhydrosol wurde in einer Acetylen und Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette ausgeführt. Das für den Versuch benutzte Iridiumhydrosol enthielt in festem Zustande 29.84 % Iridium und 70.16 % protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid.

0.335 g des Iridiumpräparats (= 0.1 g Ir) wurden in wenig Wasser gelöst und auf 10 ccm verdünnt. Das Hydrosol wurde in die 49.8 ccm 97.3-proz. Acetylen (18°, 748 mm) enthaltende Gasbürette eingesaugt, die Bürette zur Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche horizontal gelegt und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit war das Gasvolumen konstant geblieben. Es waren genau 10 ccm Gas (18°, 748 mm) = 9.04 ccm (0°, 760 mm) verschwunden.

Der gefundene Wert liegt unter dem für die Löslichkeit des Acetylens in wäßriger Lösung von protalbinsaurem Natrium gefundenen. Das Iridiumhydrosol vermag also Acetylen nicht zu adsorbieren.

Acetylen und Osmiumhydrosol.

VII. Der Versuch wurde wie der vorangehende in der Gasbürette angestellt. Das kolloidale Osmiumpräparat enthielt in fester Form 31.4 % Osmium und 68.6 % lysalbinsaures Natrium als Schutzkolloid. Die Substanz löste sich in Wasser auf Zusatz einer Spur Natronlauge schon in der Kälte vollständig zum Hydrosol.

In die 60 ccm Acetylen enthaltende Gasbürette wurde eine wäßrige Lösung von 0.3184 g des Kolloids (= 0.1 g Os), deren Volumen 10.4 ccm betrug, eingesaugt und die Bürette in horizontaler Lage zeitweilig geschüttelt. Nach 3 Minuten waren 7 ccm, nach 85 Minuten 9.6 ccm Gas absorbiert worden. Nach zweitägigem Stehen waren 9.8 ccm Gas verschwunden.

¹⁾ F. Biehler, Katalytische Wirkung von kolloidalem Iridium; Dissertation, Erlangen 1914.

²⁾ Chr. Goes, Zur Kenntnis des kolloidalen Osmiums; Dissertation, Erlangen 1913.

Anfangsvolumen 60 ccm (16°, 743 mm) = 54.4 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 49.8 ccm (18°, 743 mm) = 44.73 ccm (0°, 760 mm).

Demnach waren 9.67 ccm Acetylen (0°, 760 mm) vom Hydrosol aufgenommen worden.

Dieser Wert liegt noch unter dem, der für die Löslichkeit des Acetylens in der wäßrigen Lösung des Natriumprotalbinats ermittelt wurde. Es fehlt daher auch dem Osmiumhydrol die Fähigkeit, Acetylen zu adsorbieren.

149. C. Paal und Anton Schwarz: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. XIV.

Die stufenweise Hydrogenisation des Acetylens mit kolloidalem Platin.

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. Juni 1915.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹⁾ über die stufenweise Reduktion des Acetylens durch gasförmigen Wasserstoff, für den das nach Paal und Amberger dargestellte Palladiumhydrosol²⁾ als Wasserstoffüberträger diente, konnte der eine von uns in Gemeinschaft mit Chr. Hohenegger zeigen, daß es je nach den Versuchsbedingungen gelingt, 70—100 % des angewandten Acetylens in Äthylen überzuführen, von dem schon vorher Paal und Hartmann³⁾ nachgewiesen hatten, daß es durch Wasserstoff und Palladiumhydrosol glatt zu Äthan reduziert wird.

Die in der oben erwähnten Mitteilung beschriebenen Versuche über die katalytische Hydrogenisation des Acetylens hatten ergeben, daß einer glatten Überführung des Gases in das Zwischenprodukt Äthylen das von Paal und Hohenegger beobachtete starke Adsorptionsvermögen des Palladiums für Acetylen⁴⁾ hindernd im Wege steht, weil das Metall das Gas nicht nur adsorbiert, sondern es auch allmählich chemisch verändert und dadurch der normalen Hydrogenisation entzieht. Aus diesem Grunde erweisen sich frisch bereitete Palladiumhydrosole für eine möglichst quantitativ verlaufende, stufenweise Reduktion weniger geeignet als solche, die schon vorher mit Acetylen in Berührung gebracht worden waren und dadurch ihr Adsorptionsvermögen für dieses Gas mehr oder minder eingebüßt hatten.

¹⁾ B. 48, 275 [1915].

²⁾ B. 37, 132 [1904]; 38, 1398 [1905].

³⁾ B. 42, 2289 [1909].

⁴⁾ B. 43, 2684, 2692 [1910]; 46, 128 [1913].

Im Folgenden berichten wir über Versuche, an Stelle des Palladiumhydrosols das auf analogem Wege gewonnene kolloidale Platin¹⁾ als Katalysator für die stufenweise Hydrogenisation des Acetylens zu verwenden.

Nachdem wir kürzlich über die quantitativ verlaufende Hydrogenisation des bei der Halbreduktion des Acetylens als Zwischenprodukt auftretenden Äthylens mit gasförmigem Wasserstoff in Gegenwart von Platinhydrosol berichtet hatten²⁾, und dadurch der glatte Übergang des Zwischenprodukts zum Endprodukt Äthan festgestellt war, teilen wir nachstehend einige Versuche über die nach der Gleichung: $1 \text{ Vol. } C_2H_2 + 1 \text{ Vol. } H_2 = 1 \text{ Vol. } C_2H_4$ verlaufende Halbreduktion des Acetylens mit.

Wie in unserer vorhergehenden Mitteilung (in diesem Heft S. 1195) nachgewiesen wurde, zeigt wie das kolloidale Palladium so auch das Platinhydrosol die Eigenschaft, Acetylen zu adsorbieren. Seine Adsorptionsfähigkeit ist jedoch geringer wie die des Palladiums. Wir erwarteten daher, daß die Halbreduktion des Acetylens bei Anwendung von Platinhydrosol als Wasserstoffüberträger noch glatter verlaufen würde wie mit Palladiumhydrosol. Diese Annahme hat sich aber, wie die Versuche lehrten, nicht bestätigt.

Bei Anwendung gleicher Volumina Acetylen und Wasserstoff verlief der Prozeß nur ungefähr zur Hälfte nach obiger Gleichung; daneben fanden sich im Reaktionsprodukt reichliche Mengen Äthan und etwas unverändertes Acetylen. Ob auch unverbrauchter Wasserstoff zugegen war, wurde nicht untersucht.

Im Hinblick auf die in den Reaktionsprodukten enthaltenen geringen Mengen von Acetylen konnte unverbrauchter Wasserstoff höchstens in Spuren vorhanden sein.

Als Katalysatoren dienten zwei Präparate von kolloidalem Platin, die, neben protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid, in festem Zustande 58.7 bzw. 50.0 % Platin enthielten.

Die Versuche wurden in dem von Paal und Gerum beschriebenen, mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß³⁾ ausgeführt. Im ersten Versuch enthielt die Schüttelente das Acetylen und die Gasbürette ein gleiches Volumen Wasserstoff, den wir allmählich nach Maßgabe seines Verbrauches in die Schüttelente überführten. In den anderen Versuchen wurden Schüttelgefäß und Bürette mit dem aus gleichen Volumen Acetylen und Wasserstoff bestehenden Gasgemisch beschickt. Das Platinhydrosol wurde in das mit dem Gas gefüllte

¹⁾ B. 37, 126 [1904].

²⁾ B. 48, 994 [1915].

³⁾ B. 41, 813 [1908].

Schüttelgefäß eingesaugt. Die Versuche fanden teils bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck, teils unter Anwendung gelinder Wärme (50—60°) und geringen Überdrucks statt. Das Ende der Reaktion gab sich durch Konstantwerden des Gasvolumens zu erkennen. Die Bestimmung des Äthylens neben Acetylen geschah, wie schon in der ersten Mitteilung angegeben¹⁾, durch Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (C_2H_2 und C_2H_4) in der Brompipette, worauf in einer zweiten Probe die Menge des Acetylens durch Absorption mit ammoniakalischer Silberlösung ermittelt wurde. Das für die Versuche verwendete Acetylen enthielt 2 Vol.-Proz. durch Brom nicht absorbierbares Gas.

I. Versuch: Für den Versuch diente eine Schüttelente von 70 ccm Rauminhalt. Sie wurde mit Wasser gefüllt, dieses durch Acetylen verdrängt und dann das Gas noch einige Zeit hindurchgeleitet. Das so mit Acetylen gefüllte Schüttelgefäß verbanden wir mit der 70 ccm Wasserstoff enthaltenden Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit), worauf die Lösung von 0.051 g des 58.7-prozentigen Platinpräparats (= 0.03 g Pt) in 10 ccm Wasser eingesaugt wurde. Nachdem etwas Wasserstoff aus der Bürette in das Schüttelgefäß hinübergedrückt und der Überdruck wieder ausgeglichen worden war, setzten wir die Schüttelvorrichtung in Gang und lasen von Zeit zu Zeit den verbrauchten Wasserstoff an der Gasbürette ab.

Zeit in Minuten:	3	8	13	45	60	75	95	155
Verbrauchter H in ccm:	3.4	6.4	9	15	18.2	24	27.6	35.4

Über Nacht blieb der Apparat in Ruhe. Am andern Morgen waren im ganzen 43.4 ccm Wasserstoff verschwunden. Es wurde dann über Tags weiter geschüttelt. Die Volumabnahme betrug 68 ccm. Volumkonstanz trat jedoch erst am folgenden Tage nach weiterem Schütteln ein.

Das Gesamtvolumen an Acetylen und Wasserstoff betrug 140 ccm (13°, 733 mm) = 126.67 ccm (0°, 760 mm), Anfangsvolumen in der Gasbürette²⁾ 80 ccm (13°, 733 ccm) = 72.36 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 6 ccm (18°, 733 mm) = 5.3 ccm (0°, 760 mm).

Die Volumabnahme beträgt somit 67.06 ccm (0°, 760 mm), also mehr als das Volumen des vorhandenen Wasserstoffs = 63.34 ccm (0°, 760 mm). Auch nach Abzug des vom Hydrosol gelösten Gasgemisches, dessen Menge sich aus der Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionsprodukts zu ein wenig mehr als 2 ccm berechnet, bleibt noch eine Volumabnahme von 65 ccm, also um 1.66 ccm mehr als Wasserstoff vorhanden war.

¹⁾ B. 48, 278—279 [1915].

²⁾ Die Volumvermehrung in der Gasbürette um 10 ccm (70 + 10) war gegeben durch den Eintritt von 10 ccm Platinhydrosol in die Schüttelente.

Diese um 1.66 ccm über das Theoretische hinausgehende Volumabnahme ist zweifellos auf eine durch das Platinhydrosol bewirkte, allerdings nur geringfügige Polymerisation oder Kondensation des Acetylens zurückzuführen.

Bei den analogen Versuchen mit Palladium (s. die Versuche in der Gasbürette l. c.) sind weit über die Theorie hinausgehende Volumabnahmen als Folge einer durch das frisch bereitete Hydrosol bewirkten chemischen Umwandlung des Acetylens beobachtet worden.

Die Analyse des gasförmigen Reduktionsprodukts ergab einen Gehalt von 62.6 Vol.-Proz. an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wesentlich aus Äthylen bestehend. Das im Gasgemisch vorhandene unverbrauchte Acetylen war bei diesem Versuche nicht besonders bestimmt worden. Der 37.4 Vol.-Proz. betragende, nicht absorbierbare Gasrest mußte fast ganz aus Äthan bestehen.

II. Bei diesem und den folgenden Versuchen wurde nicht, wie beim vorhergehenden, der Wasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs auf das Acetylen einwirken gelassen, sondern es kam direkt ein Gemisch gleicher Volumina der beiden Gase zur Anwendung. Das Volumen des Gasgemisches betrug 140 ccm, wovon sich 74 ccm im Schüttelgefäß, 66 ccm in der Gasbürette befanden. Als Katalysator diente eine Lösung von 0.2 g des 50-prozentigen Platinpräparats (= 0.1 g Pt), in 10 ccm Wasser gelöst.

5 Minuten nach dem Einsaugen des Hydrosols wurde mit dem Schütteln begonnen.

Zeit in Min.:	5	10	15	25	40	55	75	95	115	235	385
Volumabnahme											
in ccm:	2.8	8.8	11.2	15.8	17.4	22	26.8	31.8	36.8	52.8	68.8

Nach 6½-stündigem Schütteln war Volumkonstanz eingetreten.

Der größeren Katalysatormenge entsprechend war die Hydrogenisation erheblich schneller wie beim vorhergehenden Versuch vor sich gegangen. 140 ccm Gasgemisch (22°, 739 mm) = 122 ccm (0°, 760 mm), wovon die Hälfte = 61 ccm Wasserstoff.

Volumabnahme 68.8 ccm (22°, 739 mm) = 59.96 ccm (0°, 760 mm).

Der vorhandene Wasserstoff war also nicht vollständig verbraucht worden.

Die Gasanalyse ergab: In der Bropmpipette wurden von 17 ccm Gas 11 ccm absorbiert = 64.72 Vol.-Proz. $C_2H_4 + C_2H_2$. In der Pipette mit ammoniakalischer Silberlösung wurden von 25 ccm Gas 4 ccm absorbiert = 16 Vol.-Proz. Acetylen. Das Reaktionsprodukt bestand somit aus 48.74% C_2H_4 , 16% C_2H_2 , 35.26% Äthan und wenig Wasserstoff. Es war also nur ungefähr die Hälfte des Acetylens in Äthylen übergeführt worden.

III. Das Volumen des in Schüttelente und Bürette vorhandenen Gemisches aus Acetylen und Wasserstoff betrug 143.6 ccm. Als Katalysator verwendeten wir das schon zum vorhergehenden Versuch benutzte Platinhydrosol. Während des Versuchs befand sich das in der Schüttelente vorhandene Gasgemisch unter geringem Überdruck und wurde zeitweilig durch einen unter das in ständiger Bewegung befindliche Schüttelgefäß gestellten Mikrobrenner auf ungefähr 50° erwärmt.

Nach 2-stündigem Schütteln wurde abkühlen gelassen, der Druck zwischen Ente und Bürette ausgeglichen und die Volumabnahme in der Bürette gemessen.

Angewandt 143.6 ccm $C_2H_2 + H_2$ (20°, 737 mm) = 126.23 ccm (0°, 760 mm), davon die Hälfte = 63.12 ccm Wasserstoff. Anfangsvolumen in der Bürette 80.6 ccm (20°, 737 mm) = 70.85 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 5 ccm (20°, 740 mm) = 4.41 ccm (0°, 760 mm).

Die Volumabnahme betrug daher 66.41 ccm (0°, 760 mm), also um 3.3 ccm mehr als das Volumen des Wasserstoffs.

Analyse des Reduktionsprodukts:

Von 17 ccm Gas wurden 11 ccm durch Brom und von 24 ccm Gas 3.4 ccm durch ammoniakalische Silberlösung absorbiert. Das Gasgemisch enthielt somit 64.74 Vol.-Proz. $C_2H_4 + C_2H_2$, davon Acetylen = 14.2 Vol.-Proz. und Äthylen = 50.54 Vol.-Proz. Der 35.26% betragende, nicht absorbierbare Gasrest bestand aus Äthan.

IV. Der Versuch wurde wie der vorhergehende angestellt, jedoch mit dem Unterschiede, daß diesmal nur eine sehr kleine Menge des Katalysators angewendet wurde, und zwar 0.02 g kolloidales Platin (= 0.01 g Pt), in 10 ccm Wasser gelöst. Das Gasgemisch im Schüttelgefäß stand während des Versuchs unter geringem Überdruck und wurde von Zeit zu Zeit schwach erwärmt (50–60°). Die Dauer des Schüttelns betrug 5 Stunden.

Angewandt 150 ccm des Gasgemisches (20°, 735 mm) = 131.5 ccm (0°, 760 mm), davon Wasserstoff 65.75 ccm.

Die Volumabnahme betrug 74.53 ccm (0°, 760 mm), demnach um 8.8 ccm mehr als Wasserstoff vorhanden war.

Die Gasanalyse ergab folgendes Resultat:

Von 25 ccm Gas wurden 15 ccm durch Brom und von 19 ccm Gas 4 ccm durch ammoniakalische Silberlösung absorbiert. Das Reduktionsprodukt enthielt somit 60.0 Vol.-Proz. $C_2H_4 + C_2H_2$, bestehend aus 38.95 % Äthylen und 21.05 % Acetylen, dazu 40 Vol.-Proz. nicht absorbierbares Gas = Äthan.

Da das angewandte Gasgemisch von 131.5 ccm (0°, 760 mm) durch die Hydrogenisation eine Volumabnahme von 74.5 ccm erfahren hatte, so beträgt das Volumen des gasförmigen Reaktionsprodukts

57 ccm (0°, 760 mm), dessen Zusammensetzung sich auf Grund vorstehender Analyse zu 22.23 ccm Äthylen, 11.97 ccm Acetylen und 22.8 ccm Äthan berechnet. Für die Bildung der angegebenen Mengen Äthylen und Äthan sind $22.23 + 2 \times 22.8 = 67.83$ ccm Wasserstoff erforderlich. Unter Berücksichtigung der im angewandten Acetylen vorhandenen, ungefähr 2 Vol.-Proz. betragenden Verunreinigungen steht der berechnete Wasserstoffverbrauch in befriedigender Übereinstimmung mit der gegebenen Menge von 65.75 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). Unverbrauchter Wasserstoff kann im Reaktionsprodukt nicht vorhanden gewesen sein.

Ein Vergleich des Ergebnisses der vorstehend angeführten vier Versuche mit dem der schon mitgeteilten, analogen Hydrogenisationsversuche unter Verwendung von Palladiumhydrosol (l. c.) ergibt, daß die Reduktion mit Platinhydrosol erheblich langsamer verläuft wie mit Palladium und daß auch die Halbreduktion des Acetylen einen weniger glatten Verlauf nimmt zugunsten der Äthanbildung (Ganzreduktion), die bei Verwendung von Palladiumhydrosol fast ganz ausgeschlossen werden kann.

Die Feststellung, ob sich durch Abänderung der Versuchsbedingungen auch mit Platinhydrosol höhere Äthylenausbeuten erzielen lassen werden, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

150. K. v. Auwers und W. Treppmann: Zur Kenntnis ungesättigter hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 26. Juni 1915.)

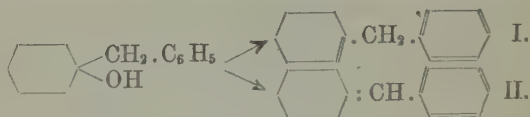
Aus den Arbeiten Wallachs geht hervor, daß gesättigte hydroaromatische Alkohole bei der Abspaltung von Wasser ausschließlich oder überwiegend Kohlenwasserstoffe mit endocyclischer Doppelbindung liefern. Andererseits konnten Auwers und Peters¹⁾ zeigen, daß aus ungesättigten cyclischen Carbinolen bei demselben Vorgang Diene entstehen, in denen sich die eine der beiden Doppelbindungen in semicyclischer Lage befindet:



¹⁾ B. 43, 3076 [1910].

Allerdings ist diese zweite Reaktion bisher nur an einigen wenigen Beispielen untersucht worden, so daß es noch fraglich ist, ob sie regelmäßig stattfindet.

Inzwischen haben wir uns mit einem anderen, verwandten Problem beschäftigt. Nach der oben angeführten Regel sollte aus 1-Benzyl-cyclohexanol-1 das 1-Benzyl-cyclohexen-1 (I) entstehen. Da jedoch andererseits eine gewisse Neigung zur Bildung konjugierter Systeme von Doppelbindungen besteht, war es denkbar, daß in diesem Fall ausnahmsweise eine Verbindung mit semicyclischer Doppelbindung, nämlich das Benzyliden-cyclohexan (II), gebildet werden würde:



Als wir unsere Untersuchung über die fragliche Verbindung begannen, war uns nur eine kurze Notiz von Sabatier und Mailhe¹⁾ über den fraglichen Kohlenwasserstoff bekannt, die ihn aus dem Benzyl-cyclohexanol durch Erhitzen mit Chlorzink oder Essigsäureanhydrid erhalten, die Frage nach seiner Konstitution aber noch offen gelassen hatten. Erst später entdeckten wir, daß sich auch Klages und Friedemann²⁾ mit der Substanz beschäftigt und bereits Versuche zur Aufklärung ihrer Struktur angestellt haben. Aus der Tatsache, daß die Verbindung sich spektrochemisch annähernd normal verhält und durch Natrium und siedenden Alkohol nicht reduziert wird, schlossen die genannten Autoren, daß die vierte Doppelbindung im Molekül des Körpers sich nicht in konjugierter Lage zum Benzolkern befinden könne, die Substanz somit als Benzyl-cyclohexen aufzufassen sei.

Wir kamen zu dem gleichen Ergebnis und können im wesentlichen die Beobachtungen von Klages und Friedemann bestätigen. Immerhin schienen weitere Beweise für die Konstitution der Verbindung erwünscht, zumal sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat hauptsächlich Benzoesäure liefert, was sich zwar mit der angenommenen Formel verträgt, jedoch ebensogut, wenn nicht noch besser, mit der zweiten Formel vereinbar ist.

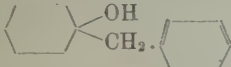
Wir suchten daher dieses Isomere, das Benzyliden-cyclohexan, aus dem Phenyl-cyclohexyl-carbinol:



¹⁾ C. r. **138**, 1323 [1904].

²⁾ Friedemann, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1907.

zu gewinnen, um durch unmittelbaren Vergleich der beiden Präparate jeden Zweifel auszuschließen. Auch diesen Versuch haben bereits Sabatier und Mailhe¹⁾ angestellt, aber schon die kurze Beschreibung ihres vermeintlichen Benzyliden-cyclohexans läßt erkennen, daß der Körper dem Benzyl-cyclohexen sehr ähnelt oder gar identisch mit ihm ist. In der Tat fanden wir, daß die aus den beiden isomeren Alkoholen gewonnenen Kohlenwasserstoffe ein und dieselbe Substanz darstellen, wenn auch die nach verschiedenen Verfahren bereiteten Präparate kleine Verschiedenheiten in ihren physikalischen Eigenschaften aufweisen. Im Folgenden sind die wichtigsten Konstanten der einzelnen Präparate nebst ihren Darstellungsweisen zusammengestellt²⁾:

Aus 	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E_{\Sigma D}$	$E_{\Sigma \gamma} - \Sigma \alpha$
und $ZnCl_2$ (S. u. M.) . .	138° (20'')	0.965	—	—	—
» $H_2C_2O_4$ (Kl. u. Fr.) .	133° (14'')	0.964	1.5407	+ 0.07	+ 12 %
» $KHSO_4$ (A. u. Tr.) .	125° (11'')	0.962	1.5449	+ 0.28	+ 18 %

Aus 	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E_{\Sigma D}$	$E_{\Sigma \gamma} - \Sigma \alpha$
und $ZnCl_2$ (S. u. M.) . .	138° (20'')	0.964	—	—	—
» $KHSO_4$ (A. u. Tr.) .	125° (13'')	0.961	1.5438	+ 0.28	+ 16 %
» $H_2C_2O_4$ (A. u. Tr.) .	140° (22'')	0.959	1.5453	+ 0.43	+ 18 %
» P_2O_5 (A. u. Tr.) . .	133° (19'')	0.964	1.5416	+ 0.08	+ 10 %

Die Einzelwerte weichen etwas mehr von einander ab, als es sonst bei einfach ungesättigten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen der Fall zu sein pflegt, doch folgt daraus nicht, daß die aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien gewonnenen Produkte dem Wesen nach verschieden von einander sind, da die Präparate gleicher Herkunft auch unter sich solche Verschiedenheiten aufweisen. Nach Analogien wird man vielleicht vermuten dürfen, daß der als Hauptprodukt entstehende Kohlenwasserstoff je nach der Natur des zur Wasserentziehung angewandten Mittels und den sonstigen Versuchsbedingungen in wechselnder Menge etwas von der isomeren Verbindung beigemischt enthält, doch ist dies im einzelnen nicht geprüft worden.

Es findet somit bei der Abspaltung von Wasser aus einem der beiden Alkohole gleichzeitig eine Verschiebung der Doppelbindung

¹⁾ C. r. **139**, 345 [1904].

²⁾ Die Zahlen sind durch Umrechnung der Originalwerte in bekannter Weise erhalten worden; die Beobachtungen von Friedemann sind außerdem zuvor mit den Eisenlohrschen Atomrefractionen neu berechnet worden.

statt, und es blieb weiter die Aufgabe, die Konstitution des Produkts beider Reaktionen eindeutig zu bestimmen.

Vom spektrochemischen Standpunkt aus kann allerdings ein Zweifel in dieser Hinsicht nicht bestehen. Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe ohne »aktive« Konjugationen haben entweder normales oder schwach gesteigertes Brechungsvermögen; namentlich bei Verbindungen mit mehreren Seitenketten findet man häufig Exaltationen der spezifischen Refraktion von $+0.3$ bis etwa $+0.5$. Dagegen pflegen die Werte für die molekulare und spezifische Dispersion um $12\text{--}20\%$ über den berechneten zu liegen; auch noch etwas größere Überschüsse kommen vor. Dem entsprechen die für den fraglichen Kohlenwasserstoff gefundenen Zahlen, denn aus ihnen berechnet sich im Mittel $E\Sigma_D = +0.23$ und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +15\%$; die Verbindung erscheint danach als ein normales Benzolderivat.

Für das Benzyliden-cyclohexan wären dagegen ganz erheblich größere Exaltationen zu erwarten. Mit der Atomgruppierung

- I. $\begin{array}{c} \text{—CH}_2 \\ \text{—CH}_2 \end{array} > \text{C:CH.} \langle \text{C}_6\text{H}_{10} \rangle$ wäre es etwa dem β, β -Dimethyl-styrol
- II. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C:CH.} \langle \text{C}_6\text{H}_{10} \rangle$ an die Seite zu stellen, für das $E\Sigma_D =$

$+0.70$ und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +32\%$ beträgt. Ähnliche Überschüsse des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens müßte daher aller Voraussicht nach das Benzyliden-cyclohexan mindestens aufweisen; wahrscheinlich sogar noch etwas höhere, da die semicyclische Lage der einen Doppelbindung vermutlich eine weitere Steigerung bewirken würde. Bei dem Molekulargewicht des Körpers — 172 — würde zudem jener Exaltation des spezifischen Brechungsvermögens eine solche der molekularen von rund $+1.2$ entsprechen¹⁾; man würde es also mit einem Körper zu tun haben, dessen abnorm hohes Brechungsvermögen selbst durch ziemlich beträchtliche Beimengungen nicht verdeckt werden könnte.

Daß die oben angestellte Berechnung nicht unbegründet ist, d. h. daß die bei den Styrolen gesammelten spektrochemischen Erfahrungen auf diese Verbindungen übertragen werden dürfen, beweist das optische Verhalten des 1-Phenyl-cyclohexens-1, $\langle \text{C}_6\text{H}_5\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_9 \rangle$.

Seiner Bauart nach ist dieser Körper mit einem α -substituierten Styrol zu vergleichen, denn er enthält in seinem Molekül wie diese

¹⁾ Friedemann berechnet einen erheblich niedrigeren Wert, da damals die von Auwers und Eisenlohr aufgefundenen zahlenmäßigen Gesetzmäßigkeiten noch nicht bekannt waren.

die Atomfolge $\text{C}:\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{R} \end{array}$ d. h. ein zweimal gestörtes konjugiertes System.

Dementsprechend ähneln seine spektrochemischen Konstanten sehr denen jener Styrole, wie am besten ein Vergleich der $E\Sigma$ -Werte des α -Methylstyrols und des Phenylcyclohexens — Mittel aus zwei Beobachtungsreihen — beweist.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
α -Methylstyrol	+ 0.62	+ 0.68	+ 31 %	+ 32 %
1-Phenylcyclohexen-1 . .	+ 0.65	+ 0.69	+ 33 %	+ 37 %

Es sei bemerkt, daß auch Klages und Friedemann¹⁾ diese Verbindung optisch untersucht und auf die Exaltation ihres Brechungsvermögens hingewiesen haben. Sie fanden die Refraktion etwas niedriger als wir, die Dispersion dagegen ebenso hoch. Beobachtungen von Bauer²⁾, die erst nach unserer Untersuchung erschienen, lieferten ähnliche Werte. (Näheres vergleiche im experimentellen Teil.)

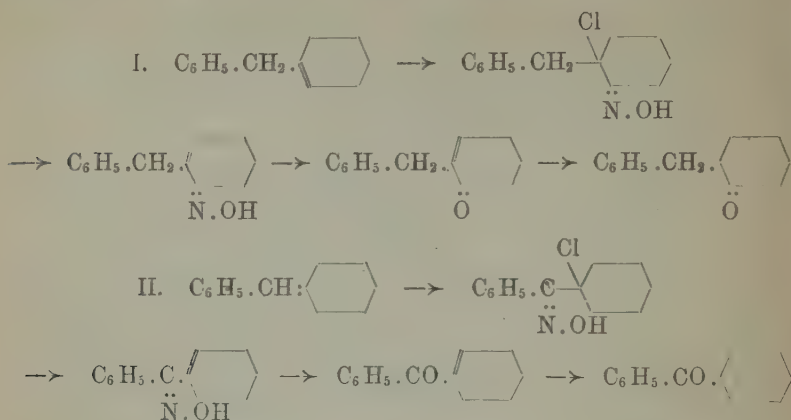
Nach alledem darf der schon von Klages geführte spektrochemische Beweis für die Konstitution des Benzylcyclohexens als sicher bezeichnet werden, während die chemische Untersuchung des Körpers bisher keine durchschlagenden Gründe für die eine oder die andere Formel ergeben hatte. Daß aus dem Verlauf der Oxydation in diesem Fall kein bestimmter Schluß gezogen werden kann, wurde bereits bemerkt. Aber auch die Tatsache, daß die Verbindung durch siedenden Alkohol und Natrium nicht reduziert wird, bildet entgegen der Ansicht von Friedemann kein Argument gegen die Formel $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}:\text{C} \end{array} \text{CH}:\text{C}_6\text{H}_5$, denn Klages³⁾ hat gezeigt, daß β,β -Dialkylstyrole, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CRR}'$ und andere Verbindungen mit einer Gruppe $\text{C}:\text{CRR}'$ von diesem Reduktionsmittel nicht angegriffen werden. Nach diesem Schema ist aber auch das Benzyliden-cyclohexan gebaut; es wäre also keineswegs verwunderlich, wenn sich diese Substanz gleichfalls schwer reduzieren ließe, wenn sich auch nicht mit Sicherheit voraussehen läßt, ob die Analogie im chemischen Verhalten tatsächlich so weit geht.

Um den noch fehlenden chemischen Beweis für die Konstitution des Kohlenwasserstoffs zu erbringen, haben wir den Körper schließlich mit Hilfe eines von Wallach ausgearbeiteten Verfahrens über das Nitrosochlorid in ein ungesättigtes Keton übergeführt und dieses

¹⁾ Dissertation S. 12.

²⁾ A. ch. [9] 1, 384 [1914]. ³⁾ B. 37, 1722, 3987 [1904].

darauf nach Paal hydriert. Je nach der Natur des Ausgangsmaterials mußte dabei folgende Reihe von Verbindungen entstehen ¹⁾):



Von den Endgliedern der beiden Reihen ist das zweite, das Benzoyl-cyclohexan, bekannt und leicht zugänglich, denn es kann durch Oxydation des Phenyl-cyclohexyl-carbinols gewonnen werden. Das bei unseren Versuchen schließlich erhaltene gesättigte Keton war nun nicht identisch mit jenem Keton. Allerdings schmolz sein Semicarbazon nahezu bei der gleichen Temperatur — $166-167^{\circ}$ — wie das Semicarbazon einer zum Vergleich dargestellten Probe von Benzoyl-cyclohexan — $168-169^{\circ}$ —, aber ein Gemisch beider Präparate zeigte eine starke Schmelzpunktsdepression. Außerdem konnte das neue Keton bisher nur als Öl erhalten werden, während das bekannte Isomere ein gut krystallisierender Körper vom Schmp. 54° ist. Danach kann der Körper nur das isomere 1-Benzyl-cyclohexanon-2 sein. Einige Vorversuche, ein Vergleichspräparat dieser Substanz auf andern Wege darzustellen, z. B. durch Hydrierung des Monobenzal-cyclohexanons oder durch Benzylierung des Cyclohexanons, verliefen nicht befriedigend und wurden vorläufig abgebrochen, da an der Konstitution des gewonnenen Ketons auch ohne weitere Bestätigung nicht gezweifelt zu werden brauchte.

Über die einzelnen, bei dieser Gelegenheit dargestellten Körper sei noch Folgendes bemerkt:

Das Nitrosochlorid schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 106° und 110° und bildet sich mit gleicher Leich-

¹⁾ Der Einfachheit halber ist der aus dem Nitrosochlorid zunächst entstehende Körper als Oxim formuliert.

tigkeit, mag der Kohlenwasserstoff aus Benzyl-cyclohexanol oder aus Phenyl-cyclohexyl-carbinol gewonnen sein.

Das durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Chlorid entstehende Nitrosoderivat oder Oxim ist ebenfalls ein gut kristallisierter Körper und schmilzt bei 136—138°.

Das zugehörige Keton, das 1-Benzyl-[cyclohexen-5-on-2] ist ein farbloses Öl, das unter 16 mm Druck bei 174° siedet; sein Semicarbazon schmilzt bei 159—161°. Das optische Verhalten des Ketons stimmt vortrefflich zu seiner Struktur, denn die Exaltation der spezifischen Refraktion beträgt bei ihm +0.5; das ist genau der »Normalwert«, der für die Exaltation der Refraktion von Ketonen mit der Atomgruppierung $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{C} - \text{C} : \text{O} \\ \text{R}' \quad \text{R} \end{array}$, wie sie in jener Verbindung vorliegt, abgeleitet worden ist¹⁾.

Die Menge des gesättigten Ketons, die erhalten wurde, reichte für eine genaue Bestimmung seiner Konstanten nicht aus.

Nachdem nunmehr auch auf chemischem Wege die Natur des aus Benzyl-cyclohexanol und Phenyl-cyclohexyl-carbinol durch Wasserabspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffs bestimmt worden ist, steht es fest, daß unter den verschiedenen bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen die Verbindung I regelmäßig ganz oder zum größten Teil in II übergeht:



das endocyclische ungesättigte Isomere ist also beständiger als die Substanz mit konjugiertem System und semicyclischer Doppelbindung. Diese Kohlenwasserstoffe verhalten sich demnach ähnlich wie die einfach ungesättigten hydroaromatischen Carbonsäuren, von denen im allgemeinen auch die Isomeren des zweiten Typus die stabileren Formen darstellen:



Ob es möglich sein wird, unter anderen Bedingungen Kohlenwasserstoffe von der Art des Benzyliden-cyclohexans darzustellen, soll noch geprüft werden; der nächstliegende Weg ist durch die Forschungen Wallachs über die Methenderivate vorgezeichnet. Erleichtert werden diese Versuche dadurch werden, daß man nunmehr

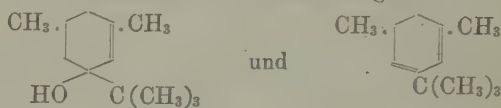
¹⁾ Vergl. Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 29 [1911].

²⁾ Mit der Möglichkeit, daß in Wirklichkeit stets Gleichgewichtsgemische entstehen, in denen die stabile Form sehr überwiegt, muß natürlich, wie in allen ähnlichen Fällen, gerechnet werden.

noch unbedenklicher als zuvor die Struktur der Reaktionsprodukte allein aus ihrem spektrochemischen Verhalten entnehmen dürfen wird.

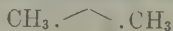
Anhangsweise seien noch kurz Versuche erwähnt, die der weiteren Erforschung cyclischer Diene dienen sollten, jedoch noch nicht zu einem bestimmten Ergebnis geführt haben.

Die Konstitution der eingangs erwähnten Kohlenwasserstoffe vom allgemeinen Schema $\langle \text{ } \rangle : \text{C} \cdot \text{R} \cdot \text{R}'$ war in erster Linie gleichfalls aus den optischen Eigenschaften der Verbindungen erschlossen worden. Es war erwünscht, wenn möglich auch Isomere von der Form $\langle \text{ } \rangle \cdot \text{CHRR}'$ darzustellen und spektrochemisch zu untersuchen. Zu diesem Zweck versuchte man die Verbindungen:



darzustellen, doch war die Neigung des Magnesium-*tert.*-butylbromids zum Zerfall, wie nach den Erfahrungen anderer Forscher von vornherein zu befürchten war, so groß, daß es uns bisher nicht gelang, die gewünschte Umsetzung auch nur einigermaßen durchzuführen.

Wir haben daraufhin als tertiäres Radikal Phenyl eingeführt,



den Kohlenwasserstoff C_6H_5 dargestellt, der zwar op-

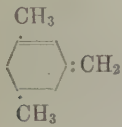
tisch mit jenen Dienen nicht unmittelbar vergleichbar ist, da er keine einfache, sondern eine »gekreuzte« Konjugation besitzt, aber an sich von spektrochemischem Interesse ist. Nach den Untersuchungen von Klages¹⁾ und seinen Mitarbeitern, die Körper von dieser Art, darunter auch jenes 1.3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexadien-3.5, in größerer Zahl dargestellt haben, zeichnen sich nämlich diese Substanzen durch hohes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen aus, doch wiesen die bisher für die einzelnen Konstanten gefundenen Werte zum Teil bedeutende Schwankungen auf. Wir haben Ähnliches beobachtet, denn je nach der Herstellungsweise des genannten Kohlenwasserstoffs wurden Exaltationen der Refraktion und Dispersion von wechselnder Höhe erhalten. Wie die meisten Diene sind eben auch diese Substanzen leicht veränderlich, wobei Polymerisation, Oxydation und Verschiebung der Doppelbindungen in Frage kommen. Die höchsten Exaltationen lieferten uns die Präparate, die nach der Vorschrift von Klages und Friedemann²⁾ durch Zersetzung des Produktes aus Dimethyl-cyclo-

¹⁾ B. 40, 2365 [1907].

²⁾ Dissertation, S. 37.

hexenon und Phenylmagnesiumbromid mit eiskalter 40-prozentiger Schwefelsäure bereitet und durch Destillation im Vakuum gereinigt wurden. Hier wurde beispielsweise $E\Sigma_D = +1.33$ und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +67\%$ gefunden, was leidlich zu den Beobachtungen von Lember¹⁾ und Friedemann stimmt. Wurden dagegen die Präparate aus reinem 1.3-Dimethyl-5-phenyl-[cyclohexen-3-ol-5] durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat dargestellt, so waren ihre Exaltationen wesentlich niedriger, und zwar um so niedriger, je länger und höher erhitzt worden war. Es fand also offenbar eine Polymerisation statt; daher erhitzte man die Gemische schließlich nur 5 Minuten, doch können die Produkte auch in dieser kurzen Zeit schon erheblich polymerisiert worden sein. Andererseits liegt bei dem von Klages angewandten Verfahren die Gefahr einer Umlagerung näher, da starke Schwefelsäure bekanntlich eine Verschiebung von Doppelbindungen in cyclischen Verbindungen bewirken kann.

Wie hoch normalerweise die optischen Exaltationen solcher Phenyl-cyclohexadiene etwa sein sollten, läßt sich für diese Substanzen von eigenartigem Bau zurzeit noch nicht mit Sicherheit angeben. Einen Anhaltspunkt gewährt aber folgende Überlegung: Vergleicht man die $E\Sigma$ -Werte des 1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexens-3²⁾ (I), die wir an einem möglichst reinen Präparat noch einmal nachgeprüft haben, mit denen des 1.1-Dimethyl-4-methen-cyclohexadiens-2.5³⁾

		$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I.		+ 0.99	+ 1.06	+ 38 %	+ 41 %
II.		+ 1.86	+ 1.95	+ 54 %	+ 58 %

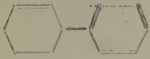
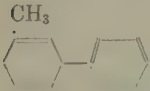
so sieht man, daß der Zutritt der neuen Doppelbindung im Ring eine sehr beträchtliche Steigerung der Exaltationen hervorruft.

Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß die Umwandlung eines Phenyl-cyclohexens in ein Phenyl-cyclohexadien von einer ähnlichen Änderung der optischen Eigenschaften begleitet sein wird. Dem tragen die folgenden beiden Zahlenreihen Rechnung:

¹⁾ Dissertation, Heidelberg 1905, S. 17.

²⁾ Auwers und Peters, B. **43**, 3079 [1910].

³⁾ Auwers und Müller, B. **44**, 1599 [1911].

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha'}$	$E\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
	+ 0.65	+ 0.69	+ 33 %	+ 37 %
	+ 1.24	+ 1.33	+ 59 %	+ 67 %

Man kann daraus mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit folgern, daß das Dimethyl-phenyl-cyclohexadien und die analogen von Klages und seinen Mitarbeitern dargestellten Körper tatsächlich die ihnen von ihren Entdeckern zugeschriebene Struktur besitzen. Sicher ist dieser spektrochemische Schluß jedoch im Gegensatz zu dem oben gezogenen nicht; vielmehr wäre es in diesem Fall nötig, die Konstitution irgend einer dieser Verbindungen auf chemischem Wege einwandfrei zu beweisen.

Die Phenyl-cyclohexadiene nehmen nach den Versuchen der genannten Autoren beim Kochen mit Alkohol und Natrium zwei Atome Wasserstoff auf und gehen in Phenyl-cyclohexene über, denen Klages die allgemeine Formel C_6H_5 erteilt. Das optische Verhalten ist nach den von Klages und seinen Schülern mitgeteilten Beobachtungen mit der angenommenen Formel in Einklang, wovon

wir selber uns an der Verbindung  C_6H_5 überzeugt haben. Chemische Beweise für die Lage der Doppelbindung fehlen noch; eine weitere Untersuchung dieser Körper ist daher gleichfalls zu wünschen.

Experimentelles.

1-Phenyl-cyclohexen-1. (Molgew. 158.11)¹⁾

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs, das 1-Phenyl-cyclohexanol-1, wurde in bekannter Weise aus Cyclohexanon (12.3 g), Brombenzol (20 g) und Magnesium (3 g) dargestellt. Der rohe Alkohol spaltete bei der Destillation im Vakuum eine geringe Menge Wasser ab und siedete unter 14 mm Druck bei 141—144°. Sabatier und Mailhe²⁾ fanden $Sdp_{20} = 153^\circ$, Friedemann³⁾ gibt $Sdp_{18} = 148^\circ$ an. Das Destillat erstarrte zu einer strahl-

¹⁾ Mit den angegebenen Molgewichten sind die optischen Daten berechnet.

²⁾ C. r. 138, 1322 [1904].

³⁾ Dissert., S. 19.

ligen, weißen Krystallmasse, die nach dem Waschen mit gekühltem Petroläther den richtigen Schmelzpunkt 61° zeigte.

Zur Wasserabspaltung erhitzte man das Carbinol mit der gleichen Menge Kaliumbisulfat $\frac{1}{2}$ Stunde auf $150-160^{\circ}$ und rektifizierte dann das entstandene Phenyl-cyclohexen unter vermindertem Druck. Es wurden zwei verschiedene Präparate untersucht.

I. $\text{Sdp.}_{17} = 133^{\circ}$. — $d_4^{14.0} = 0.9907$; daraus $d_4^{14.2} = 0.9905$. — $d_4^{20} = 0.985$. — $n_D = 1.56612$, $n_D = 1.57157$, $n_D = 1.58679$, $n_D = 1.60026$ bei 14.2° . — $n_D^{20} = 1.5690$.

II. $\text{Sdp.}_{15} = 126-127^{\circ}$. — $d_4^{14.9} = 0.9930$; daraus $d_4^{14.7} = 0.9932$. — $d_4^{20} = 0.988$. — $n_D = 1.56636$, $n_D = 1.57180$, $n_D = 1.58725$, $n_D = 1.60093$ bei 14.7° . — $n_D^{20} = 1.5694$.

Friedemann und Bauer¹⁾ fanden den Siedepunkt unter 20 mm Druck bei 133° ; für d_4^{20} und n_D^{20} berechnet sich aus ihren Daten 0.991 bzw. 0.992 und 1.5682 bzw. 1.5692.

	M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$	50.99	51.35	1.17	1.88
Gef. } I.	52.08	52.49	1.55	2.55
Gef. } II.	51.96	52.37	1.56	2.57
EM (Mittel)	+1.03	+1.08	+0.39	+0.68
EZ (»)	+0.65	+0.68	+33%	+36%

Oxydation. Zu einer Lösung von 8 g Phenylcyclohexen in wäßrigem Aceton fügte man unter häufigem Umschütteln allmählich 16 g fein gepulvertes Permanganat. Die Reaktion war schon nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. vollendet. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich beim Ansäuern ein Öl aus, das rasch zu perlmutterglänzenden, blättrigen Krystallen erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin schmolz die Substanz konstant bei $77-78^{\circ}$ und erwies sich als δ -Benzoyl-valeriansäure.

0.1495 g Subst.: 0.3824 g CO_2 , 0.0962 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 69.9, H 6.8.

Gef. » 69.8, » 7.2.

Bauer, der inzwischen diese Säure auf dem gleichen Wege darstellte, gibt denselben Schmelzpunkt an.

Das Semicarbazon der Säure krystallisiert aus Methylalkohol in weißen, verfilzten Nadelchen und schmilzt — mäßig rasch erhitzt — bei 187° . (Bauer²⁾: 183°).

¹⁾ A. ch. [9] 1, 384 [1914].

²⁾ a. a. O. S. 394.

0.1103 g Sbst.: 16.0 ccm N (19°, 754 mm)¹⁾.

$C_{13}H_{17}O_3N_3$. Ber. N 16.0. Gef. N 16.0.

Das *p*-Nitrophenylhydrazon bildet feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 187°.

1-Benzyl-cyclohexen-1. (Molgew. 172.13.)

A. Aus 1-Benzyl-cyclohexanol-1.

Bei der Darstellung dieses Carbinols aus Cyclohexanon und Magnesiumbenzylchlorid entsteht leicht als Nebenprodukt Dibenzyl, das sich schlecht von dem Alkohol trennen läßt, wenn es in größerer Menge gebildet worden ist. Reine Präparate des Alkohols haben wir bei Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen gewonnen:

2.4 g Magnesiumspäne überschichtete man mit trockenem Äther und ließ dazu ein Gemisch von 12.7 g Benzylchlorid und der doppelten Menge Äther tropfen²⁾. Dann fügte man die Masse, die nur wenig unverbrauchtes Magnesium enthielt, allmählich zu einer Lösung von 8 g Cyclohexanon in dem doppelten Volumen Äther. Unter lebhaftem Zischen fand die Umsetzung statt, die schließlich durch kurzes Erwärmen — etwa 10 Minuten — auf dem Wasserbade vollendet wurde. Man zersetzte darauf das Reaktionsprodukt mit eiskalter Salmiaklösung, trocknete die abgehobene ätherische Schicht über Natriumsulfat und verjagte den Äther. Das Carbinol hinterblieb als farbloses, dickflüssiges Öl; als dieses jedoch im Vakuum destilliert wurde, erstarrte der zwischen 152° und 157° übergehende Hauptanteil krystallinisch und konnte aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert werden. Die farblosen, langen Nadeln schmolzen bei 57.5—58.5°. Einen ähnlichen Schmelzpunkt 58—60° fand Friedemann, während nach Sabatier und Mailhe³⁾ der Körper bei 33° schmelzen soll.

Das 1-Benzyl-cyclohexen-1 wurde aus dem Alkohol durch einstündiges Erhitzen mit der 1½-fachen Menge Kaliumbisulfat auf 150—160° erhalten.

Sdp._{11.5} = 125°. — $d_4^{13.4} = 0.9678$; daraus $d_4^{13.2} = 0.9680$. — $d_4^{20} = 0.962$. — $n_D = 1.54303$, $n_D = 1.54769$, $n_B = 1.55994$, $n_f = 1.57070$ bei 13.2°. — $n_D^{20} = 1.5449$.

Nach Friedemanns Beobachtungen, der Oxalsäure als wasserentziehendes Mittel benutzte, ist Sdp.₁₄ = 133°, $d_4^{20} = 0.964$, $n_D^{20} = 1.5407$.

¹⁾ Der Stickstoff wurde über 50-prozentiger Kalilauge aufgefangen. Dies gilt auch für die weiter unten mitgeteilten Stickstoffbestimmungen.

²⁾ Vergl. Hell, B. 37, 455 [1904].

³⁾ C. r. 138, 1322 [1904].

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O$	55.59	55.96	1.24	2.00
Gef.	56.05	56.45	1.44	2.35
EM	+ 0.46	+ 0.49	+ 0.20	+ 0.35
EZ	+ 0.27	+ 0.28	+ 16%	+ 18%

Oxydation. 8.5 g Kohlenwasserstoff in wäßrigem Aceton wurden unter Eiskühlung und Rühren langsam mit 12 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Nachdem durch Wasserdampf das Aceton und etwas unangegriffenes Ausgangsmaterial abgetrieben worden waren, filtrierte man vom Braunstein ab und schüttelte das erkaltete Filtrat mehrfach mit Äther durch. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb eine weiße, krystallinische Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 105° schmolz. Der Analyse nach lag in der Substanz vielleicht das Glykol, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ vor; näher untersucht wurde der Körper nicht.

0.1621 g Sbst.: 0.4459 g CO_2 , 0.1351 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 75.7, H 8.8.

Gef. » 75.0, » 9.3.

Aus der alkalischen Lösung konnte beim Ansäuern neben sehr wenig bräunlichem Öl nur Benzoesäure in reichlicher Menge gewonnen werden. Die zu erwartende Ketosäure, in der die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}$ vorkommt, war also offenbar sofort weiter oxydiert worden. Als zum Vergleich Phenyl-essigsäure unter den gleichen Bedingungen mit Permanganat behandelt wurde, bildete sich ebenfalls als Hauptprodukt Benzoesäure.

Nitroschlorid. Wurde mit Äthylnitrit und Salzsäure dargestellt und war identisch mit dem unten beschriebenen Präparat.

B. Aus Phenyl-cyclohexyl-carbinol.

Cyclohexylbromid. Diese Substanz wurde aus Cyclohexanol und Phosphortribromid nach der ausgezeichneten Vorschrift von Kohler und Burnley¹⁾ in theoretischer Ausbeute gewonnen.

Sdp.₇₅₉ = 163°; Sdp.₅₈ = 85°. — $d_4^{15.3} = 1.3310$; daraus $d_4^{14.3} = 1.3322$. — $d_4^{20} = 1.325$. — $n_\alpha = 1.49377$, $n_D = 1.49677$, $n_\beta = 1.50429$, $n_\gamma = 1.51058$ bei 14.3°. — $n_D^{20} = 1.4942$.

Fortey²⁾ fand Sdp. = 162–163°; $d_4^{20} = 1.320^3$, $n_D^{20} = 1.4932^3$; woraus sich $M_\alpha = 35.69$ und $M_D = 35.88$ berechnet.

¹⁾ Am. **43**, 413 [1910].

²⁾ Soc. **73**, 947 [1898].

³⁾ Aus den Originaldaten berechnet.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{11}Br$	35.19	35.35	0.60	0.98
Gef.	35.61	35.79	0.64	1.02
EM	+ 0.42	+ 0.44	+ 0.04	+ 0.04
ES	+ 0.26	+ 0.27	+ 7 %	+ 9 %

Phenyl-cyclohexyl-carbinol. 10 g Cyclohexylbromid, das mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt war, ließ man langsam zu 1.5 g mit Äther überschichtetem Magnesium tropfen. Unter lebhafter Reaktion lösten sich etwa $\frac{1}{3}$ des Metalls auf. Darauf gab man langsam unter kräftigem Umschütteln ein Gemisch von 6.5 g Benzaldehyd und dem gleichen Volumen Äther hinzu. Gegen Ende des Zutropfens erstarrte die ganze Masse; man zerdrückte sie und gab dann den Rest des Aldehyds hinzu. Nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Salmiaklösung schüttelte man die ätherische Schicht mit Bisulfitlösung durch und verdampfte nach dem Trocknen den Äther. Es hinterblieb ein Öl, das bald erstarrte. Nach dem Waschen mit Petroläther schmolz das Carbinol bei 45°.

Bei den zahlreichen späteren Versuchen, die mit den 5—9-fachen Mengen ausgeführt wurden, verdünnte man den Benzaldehyd mit dem 3-fachen Volumen Äther und rektifizierte das rohe Carbinol im Vakuum. Die Hauptmenge siedete beispielsweise unter 17 mm Druck bei 162°. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 70 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther konnte der Schmelzpunkt des Alkohols auf 50—50.5° erhöht werden. Sabatier und Mailhe¹⁾ fanden den Schmelzpunkt bei 41° und den Siedepunkt unter 20 mm Druck bei 168°.

1-Benzyl-cyclohexen-1. Von den zahlreichen Präparaten, die nach verschiedenen Methoden dargestellt und dann optisch untersucht wurden, mögen die folgenden drei als Beispiele dienen:

I. Der Alkohol (10 g) wurde mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Kaliumbisulfat 1 Stunde auf 150—160° erhitzt. Bei der ersten Destillation siedete der Kohlenwasserstoff unter 15 mm Druck bei 133—134°; bei der zweiten unter 13 mm Druck bei 125°²⁾. — $d_4^{14.3} = 0.9656$; daraus $d_4^{13.7} = 0.9663$. — $d_4^{20} = 0.961$. — $n_D = 1.54202$, $n_D = 1.54651$, $n_D = 1.55879$, $n_D = 1.56939$ bei 13.7°. — $n_D^{20} = 1.5437$.

II. 10 g Alkohol wurden mit 15 g entwässerter Oxalsäure unter einem Druck von etwa 50 mm im Kohlensäurestrom so hoch erhitzt, daß der gebildete Kohlenwasserstoff abdestillierte. Das Destillat wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und rektifiziert.

¹⁾ C. r. **139**, 343 [1904].

²⁾ Diese Bestimmung scheint zu niedrig ausgefallen zu sein.

Sdp.₂₂ = 139–141°. — $d_4^{14.7} = 0.9638$; daraus $d_4^{14.6} = 0.9639$. — $d_4^{20} = 0.959$. — $n_D = 1.54327$, $n_D = 1.54774$, $n_3 = 1.56043$, $n_\gamma = 1.57093$ bei 14.6° — $n_D^{20} = 1.5453$.

III. Ein Gemisch gleicher Teile Carbinol und Phosphorpentoxyd wurde allmählich bis auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde von der glasigen Phosphorsäure abgegossen, mit Soda geschüttelt, getrocknet und zweimal rektifiziert.

Sdp.₄₉ = 132–133°. — $d_4^{14.2} = 0.9691$; daraus $d_4^{14.1} = 0.9692$. — $d_4^{20} = 0.964$. — $n_D = 1.54009$, $n_D = 1.54426$, $n_3 = 1.55601$, $n_\gamma = 1.56577$ bei 14.1°. — $n_D^{20} = 1.5416$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}$	55.59	55.96	1.24	2.00
I.	56.06	56.45	1.43	2.32
Gef. II.	56.31	56.70	1.47	2.36
III.	55.73	56.09	1.36	2.19
EM (Mittel)	+0.44	+0.45	+0.18	+0.29
ES (»)	+0.26	+0.26	+15 %	+15 %

Nitrosochlorid. Zu einem Gemisch von 15 ccm Kohlenwasserstoff, 15 ccm Eisessig und 11 ccm Äthylnitrit, das sich in einer Kältemischung befand, tropfte man langsam eine Mischung von 6 ccm roher Salzsäure und 6 ccm Eisessig. Es schied sich ein Öl ab, das nach kurzer Zeit erstarrte. Man ließ noch $\frac{1}{2}$ Stunde in der Kältemischung stehen, verdünnte dann etwas mit Methylalkohol und filtrierte die Krystalle ab. Ließ man das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so zersetzte es sich plötzlich unter starker Wärmerentwicklung, wobei das unten beschriebene Oxim entstand. Das rohe Nitrosochlorid war grünlich gefärbt, wurde aber beim Waschen mit Methylalkohol farblos. Aus den alkoholischen Filtraten krystallisierte beim Stehen noch etwas Nitrosochlorid aus. Die Ausbeute war sehr wechselnd: mitunter wurde reichlich so viel Nitrosochlorid erhalten wie Kohlenwasserstoff angewandt worden war, während in anderen Fällen die Ausbeute unbefriedigend war. Im ganzen wurden aus 120 g Kohlenwasserstoff 52 g reines Nitrosochlorid gewonnen.

Der Körper ist wenig beständig und verwandelt sich auf dem Wasserbad ziemlich bald in ein braunes Öl. Wenn bei der Schmelzpunktbestimmung die Probe in ein vorgewärmtes Bad getaucht und dann rasch erhitzt wurde, so schmolz sie bei 110°; wurde langsamer erhitzt, so fand das Schmelzen zwischen 103° und 107° statt.

0.1737 g Sbst.: 0.1052 g AgCl.

$C_{13}H_{16}ONCl$. Ber. Cl 14.9. Gef. Cl 15.0.

Oxim des 1-Benzyl-cyclohexen-5-ons-2. Das Nitrosochlorid wurde in Mengen von je 6 g mit 6 g wasserfreiem Natriumacetat und 24 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und in die Lösung 1 g konzentrierte Schwefelsäure getropft. Nach dem Erkalten neutralisierte man mit Natronlauge und nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf. Man erhielt nach dem Verjagen des Äthers eine Krystallmasse, die man von einem anhaftenden bräunlichen Öl durch Aufstreichen auf Ton befreite. Zum Schluß wurde der Körper aus Methylalkohol umkrystallisiert. Aus 52 g Nitrosochlorid wurden 16 g reines Oxim erhalten.

Kleine, glasglänzende Nadelchen, die bei 136–138° schmelzen.

0.1808 g Sbst.: 0.5159 g CO₂, 0.1185 g H₂O. — 0.1883 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 748 mm).

C₁₃H₁₅ON. Ber. C 77.6, H 7.5, N 7.0.

Gef. » 77.8, » 7.3, » 6.9.

1-Benzyl-[cyclohexen-5-on-2]. Je 5–6 g Oxim wurden 1 Stunde mit 30-proz. Schwefelsäure gekocht. Man neutralisierte darauf die Flüssigkeit annähernd mit Natronlauge, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat, verdampfte den Äther und rektifizierte schließlich die gesammelten Rückstände unter gewöhnlichem Druck. Aus 16 g Oxim wurden ungefähr 8 g einmal destilliertes Keton erhalten. Für die optische Untersuchung wurde der Körper noch einmal destilliert.

Farbloses Öl, das unter 16 mm Druck bei 174° siedet.

0.1553 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.1062 g H₂O.

C₁₃H₁₄O. Ber. C 83.8, H 7.6.

Gef. » 83.6, » 7.7.

$d_4^{21.2} = 1.0616$; daraus $d_4^{21.65} = 1.0612$. — $d_4^{20} = 1.063$. — $n_D = 1.56277$, $n_B = 1.57641$, $n_Y = 1.58865$ bei 21.65°. — $n_D^{20} = 1.5635$.

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₁₃ H ₁₄ O	55.59	55.98	1.25	2.02
Gef.	56.49	56.94	1.56	2.58
EM	+ 0.90	+ 0.96	+ 0.31	+ 0.56
EZ	+ 0.48	+ 0.52	+ 25 %	+ 28 %

Das Semicarbazon der Verbindung krystallisiert aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln und schmilzt bei 157–161°.

1-Benzyl-cyclohexanon-2. Die Reduktion des ungesättigten Ketons zur gesättigten Verbindung wollte mit Palladiumchlorür, Gummi arabicum und wäßrigem Methylalkohol nicht gelingen, da das Palladium regelmäßig rasch ausflockte. Erst als ein von der Firma Kalle & Co. bezogenes Präparat von kolloidalem Palladium verwendet wurde

— 0.1 g auf 1 g Keton —, ging die Reduktion in der Schüttelente glatt vonstatten, wobei ungefähr die berechnete Menge Wasserstoff verbraucht wurde. Da durch die verschiedenen vergeblichen Versuche die schon an sich geringe Menge des Ketons sehr zusammengeschrumpft war, konnte das in üblicher Weise isolierte ölige Reduktionsprodukt, das sich als gesättigt erwies, nicht rektifiziert werden, sondern wurde ohne weiteres in sein Semicarbazon verwandelt. Nach einmaligen Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der Körper, der weiße Nadeln bildet, konstant bei 166—167°.

Eine vollständige Analyse bewies, daß tatsächlich das Semicarbazon eines gesättigten Ketons $C_{13}H_{16}O$ vorlag.

0.1710 g Sbst.: 0.4804 g CO_2 , 0.1208 g H_2O . — 0.1159 g Sbst.: 17.4 ccm N (14.5°, 730 mm).

$C_{14}H_{19}ON_3$. Ber. C 68.5, H 7.8, N 17.2.
Gef. » 68.6, » 7.9, » 17.1.

Das zum Vergleich aus Benzoyl-cyclohexan oder *asymmet.* Hexahydro-benzophenon dargestellte Semicarbazon sah ähnlich wie das Isomere aus und schmolz — aus Methylalkohol umkrystallisiert — nur 2° höher, nämlich bei 168—169°. Ein Gemisch der beiden Substanzen schmolz jedoch schon gegen 120° zusammen.

0.1485 g Sbst.: 22.2 ccm N (14°, 737 mm).

$C_{14}H_{19}ON_3$. Ber. N 17.2. Gef. N 17.2.

1.3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexadien-3.5 (Molgew. 184.13).

1.3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexanol-5. Der Körper wird leicht und in guter Ausbeute durch Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-on-5 gewonnen. Arbeitet man dabei in konzentrierter ätherischer Lösung, so krystallisiert schon beim Zersetzen der Magnesiumdoppelverbindung ein großer Teil des Alkohols aus; der Rest wird nach dem Verjagen des Äthers gleichfalls in krystallinischem Zustand gewonnen. Aus Benzin läßt sich der Körper gut umkrystallisieren und schmilzt konstant bei 110—111°. Lember¹⁾, der den Körper aus absolutem Alkohol umkrystallisierte, fand den Schmelzpunkt bei 104°.

Die Beobachtung Lember¹⁾s, daß die Verbindung sich an der Luft und im Exsiccator mehr oder weniger rasch verflüssigt, können wir bestätigen; dagegen lassen sich reine Präparate in zugeschmolzenen Glasröhren monatelang unverändert aufbewahren, scheinen also völlig haltbar zu sein.

¹⁾ Dissertation, S. 16.

1,3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexadien-3,5. Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes haben wir Gemische des Carbinols mit Kaliumbisulfat verschieden lange und verschieden hoch erhitzt; wir haben ferner die Wasserabspaltung durch wiederholte Destillation des Alkohols unter vermindertem Druck bewirkt; endlich haben wir ihn nach dem Vorgange von Friedemann unmittelbar durch Zersetzung der Doppelverbindung aus Dimethyl-cyclohexanon und Magnesiumphenylbromid mit eiskalter 40-prozentiger Schwefelsäure bereitet. Sämtliche Rohprodukte siedeten innerhalb ziemlich weiter Grenzen, namentlich die bei hoher Temperatur dargestellten, doch ließen sich aus allen Präparaten Fraktionen von ungefähr gleichen Eigenschaften gewinnen. Wir begnügen uns vorläufig damit, hier die Konstanten eines Präparates, das nach der letzten Methode dargestellt wurde, mitzuteilen.

Sdp.₁₇ = 148°. — $d_4^{17.5} = 0.9718$; daraus $d_4^{17.0} = 0.9722$. — $d_4^{20} = 0.970$.
— $n_D = 1.56824$, $n_D = 1.57486$, $n_\beta = 1.59322$, $n_\gamma = 1.61083$ bei 17.0°. — $n_D^{20} = 1.5735$.

Nach Friedemanns Beobachtungen ist Sdp.₁₇ = 146°, $d_4^{20} = 0.973$, $n_D^{20} = 1.5800$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}.5$. . .	59.69	60.12	1.40	2.25
Gef.	61.98	62.57	2.22	3.76
EM	+ 2.29	+ 2.45	+ 0.82	+ 1.51
EΣ	+ 1.24	+ 1.33	+ 59%	+ 67%

1,3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexen-3 (Molgew. 186.14).

Die Verbindung wurde aus dem Dien durch Kochen mit absolutem Alkohol und Natrium gewonnen. Das Präparat siedete unter 23 mm Druck bei 141—143°, was mit der Angabe von Lambert¹⁾: Sdp.₁₄ = 131°, im Einklang ist. Dagegen gehen die Beobachtungen über Dichte und Brechungsindex z. T. erheblich auseinander, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	d_4^{20}	n_D^{20}
Lambert	0.938	1.5271
Friedemann	0.932	1.5208
Auwers und Treppmann . .	0.942	1.5341

Als mögliche Verunreinigung kommt in erster Linie unverändertes Dien in Betracht, das die verschiedenen Präparate in wechselnder Menge enthalten haben könnten. Da wir nicht geprüft haben, ob

¹⁾ a. a. O. S. 18.

die Konstanten unseres Produktes durch Wiederholung der Behandlung mit Natrium und Alkohol unverändert blieben, müssen wir es vorläufig dahingestellt sein lassen, ob die folgenden von uns gefundenen Daten der reinen Verbindung zukommen.

$d_4^{15.5} = 0.9460$; daraus $d_4^{15.3} = 0.9462$. — $n_\alpha = 1.53131$, $n_D = 1.53617$, $n_\beta = 1.54773$, $n_\gamma = 1.55799$ bei 15.3° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{18}$ $\overline{4}$	60.19	60.58	1.31	2.11
Gef.	60.89	61.36	1.57	2.53
EM	+ 0.70	+ 0.78	+ 0.26	+ 0.42
EZ	+ 0.38	+ 0.42	+ 20 %	+ 20 %

Ein Versuch, durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat den Kohlenwasserstoff zu einer Ketosäure abzubauen und auf diesem Wege seine Struktur festzustellen, mißlang, denn als einziges faßbares Reaktionsprodukt wurde Benzoesäure erhalten.

1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexen-3 (Molgew. 122.11).

Dieser zur Nachprüfung früherer Beobachtungen ¹⁾ nochmals dargestellte Kohlenwasserstoff wurde aus reinstem 1.3.5-Trimethyl-[cyclohexen-3-ol-5] unter den früher angegebenen Vorsichtsmaßregeln gewonnen. Bei der Rektifikation wurden zwei Fraktionen aufgefangen, die getrennt untersucht wurden.

Ia. Sdp.₂₅ = $54-56^\circ$. — $d_4^{17.2} = 0.8299$; daraus $d_4^{17.1} = 0.8300$. — $d_4^{20} = 0.828$. — $n_\alpha = 1.47701$, $n_D = 1.48151$, $n_\beta = 1.49231$, $n_\gamma = 1.50214$ bei 17.1° . — $n_D^{20} = 1.4802$.

Ib. Sdp.₂₅ = $56-57^\circ$. — $d_4^{17.2} = 0.8307$; daraus $d_4^{17.3} = 0.8306$. — $d_4^{20} = 0.829$. — $n_\alpha = 1.47789$, $n_D = 1.48210$, $n_\beta = 1.49308$, $n_\gamma = 1.50286$ bei 17.3° . — $n_D^{20} = 1.4809$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{14} $\overline{2}$	40.38	40.63	0.82	1.31
Gef. { I	41.57	41.91	1.14	1.86
{ II	41.61	41.92	1.12	1.84
EM (Mittel)	+ 1.27	+ 1.35	+ 0.46	+ 0.81
EZ (»)	+ 0.99	+ 1.05	+ 38 %	+ 41 %

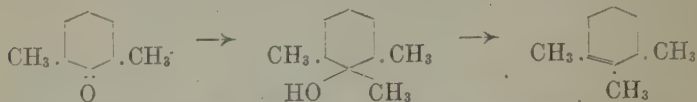
Die gefundenen Werte stimmen mit den früheren gut überein.
Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ Auwers und Peters, B. **43**, 3078 ff., 3088 ff. [1910].

151. K. v. Auwers und F. Krollpfeiffer:
Über 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-2 und 1.2.3-Trimethyl-
cyclohexen-1.

(Eingegangen am 26. Juni 1915.)

Für Vergleichszwecke brauchte man ein Präparat des in der Überschrift genannten, noch nicht bekannten, dreifach methylierten Cyclohexens, das auf dem Wege:



dargestellt werden sollte. Es kam also zunächst darauf an, die nötige Menge von 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-2 zu bereiten.

Die Darstellung dieses Ketons aus α, α' -Dimethyl-pimelinsäure ist umständlich und kostspielig ¹⁾. Bequemer gewinnt man es, wie Wallach ²⁾ angibt, aus Methyl-1-cyclohexanon-2-oxalester, jedoch nur in sehr geringer Ausbeute. Unter diesen Umständen schien es zweckmäßig, die Verbindung nach einem Verfahren von Haller ³⁾ durch Methylierung von 1-Methyl-cyclohexanon-2 mit Hilfe von Natriumamid und Jodmethyl herzustellen. Hierbei soll nämlich in der Hauptsache das gewünschte symmetrisch gebaute Keton entstehen, das asymmetrische 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-2 dagegen nur in geringer Menge. Auch soll das Reaktionsgemisch von dieser Beimengung durch Behandlung mit etwas Natriumäthylat und Benzaldehyd leicht befreit werden können, da nur das asymmetrische Derivat ein Kondensationsprodukt liefere. Diese Angaben sind so einleuchtend, daß wir nicht daran zweifelten, auf diesem Wege rasch größere Mengen des gewünschten Ketons in reinem Zustand gewinnen zu können. Leider entsprachen aber unsere Erfahrungen keineswegs dieser Erwartung, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

Nach einem Vorversuch wurden 100 g o-Methyl-cyclohexanon genau nach Hallers Vorschrift in absolut-ätherischer Lösung mit Natriumamid und Jodmethyl behandelt. Der Versuch verlief glatt in der bei diesen Methylierungen üblichen Weise. Da Haller über die Menge des als Nebenprodukt entstehenden asymmetrischen Ketons nichts Näheres angibt, versetzte man das Reaktionsprodukt mit reichlich viel Benzaldehyd und Natriumäthylat — 25 g Aldehyd und 5.5 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol —, um sicher zu sein, daß

¹⁾ Kipping, Soc. **67**, 349 [1895]; Zelinsky, B. **28**, 781 [1895].

²⁾ A. **397**, 200 [1913].

³⁾ C. r. **157**, 179 [1913].

jenes Keton vollständig entfernt würde. Ein Überschuß von Benzaldehyd sollte zudem nichts schaden und konnte zum Schluß leicht wieder entfernt werden, denn das 1.3-Dimethyl-cyclohexanon reagiert im Gegensatz zum Benzaldehyd nur sehr langsam mit Natriumbisulfit, wie bei dem Vorversuch festgestellt worden war. Das Gemisch färbte sich unter Erwärmung gelb und erstarrte bald zu einem Brei. Man ließ über Nacht stehen, goß dann Wasser hinzu und trieb den unverbrauchten Benzaldehyd und das nicht in Reaktion getretene Keton mit Wasserdampf ab. Von der Benzalverbindung gingen dabei nur ganz geringe Mengen über. Der ätherische Auszug des Destillats wurde mit Bisulfit durchgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers destillierte der Rückstand bei 168—171°. Die Menge betrug 55 g.

Die nach der Behandlung mit Wasserdampf im Kolben zurückgebliebene Masse war anfänglich ein gelbes Öl, wurde aber allmählich fest und konnte nach dem Verreiben mit Methylalkohol aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle leicht in schönen, farblosen Kristallen erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag bei 82—83°, während Haller ihn bei 78° fand. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 10 g; die Mutterlaugen enthielten weitere Mengen und ein öliges Produkt. Zur Feststellung der Identität des Körpers kondensierte man eine Probe chemisch reines 1.1-Dimethyl-cyclohexanon, das auf anderem Wege gewonnen war, in gleicher Weise mit Benzaldehyd und erhielt dabei eine Verbindung, die in allen Eigenschaften mit dem ersten Präparat übereinstimmte. Es lag daher tatsächlich die Benzalverbindung des genannten Ketons vor.

Da eine Probe des mit Wasserdampf übergetriebenen Ketons wider Erwarten noch mit Benzaldehyd und Natriumäthylat reagierte, wurde die ganze Menge nochmals in genau der gleichen Weise behandelt, und zwar mit einem noch wesentlich größeren Überschuß von Benzaldehyd, nämlich mit 30 g auf 55 g Keton. Erhalten wurden neben viel öligere Substanz 12 g reine Benzalverbindung vom Schmp. 82—83°; von dem flüchtigen Keton waren nur noch 16 g übrig geblieben.

Als auch dieser Rest wiederum mit der gleichen Menge Benzaldehyd und dem nötigen Natriumäthylat kondensiert wurde, entstand abermals jene Benzalverbindung; die Menge des unverbrauchten Ketons war auf 5 g gesunken, aber auch dieses Präparat war noch kondensationsfähig.

Es ist somit erstens klar, daß bei der Methylierung des 1-Methyl-cyclohexanon-2 nach der Hallerschen Methode weit mehr asymmetrisches Dimethylderivat entsteht, als es nach den Angaben dieses Autors

den Anschein hat. Denn wir erhielten im ganzen rund 40 g reine Benzalverbindung, die etwa 23 g Keton entsprechen. Unter Berücksichtigung der in den Mutterlaugen verbliebenen Anteile kann man schätzen, daß kaum weniger als ein Drittel, jedenfalls aber ein Viertel des ursprünglichen Ketons in diese Verbindung verwandelt worden ist. Zweitens aber reagiert wider alles Erwarten auch das symmetrische Dimethylderivat mit Benzaldehyd, so daß das Hallersche Reinigungsverfahren nicht zum Ziel führt.

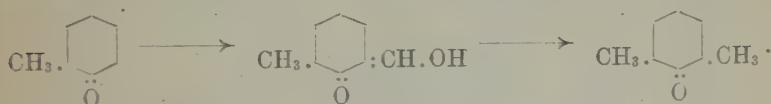
Um in dieser Hinsicht jeden Zweifel auszuschließen, haben wir reines 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-2, das auf anderem Wege gewonnen war (vergl. unten), mit Natriumäthylat und Benzaldehyd zusammengebracht und dabei festgestellt, daß auch dieses Präparat ein harziges Kondensationsprodukt liefert. Krystallisations- und sonstige Reinigungs-Versuche schlugen fehl, so daß sich über die Natur dieser Substanz vorläufig nichts aussagen läßt. Auch Wallach hat mehrfach bei cyclischen Ketonen eine abnorme Reaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyden beobachtet, doch handelte es sich dabei um ungesättigte Verbindungen, so daß vielleicht die Doppelbindung eine Rolle bei der Reaktion spielen konnte. Jedenfalls ist es fraglich, ob jene Fälle mit dem hier besprochenen etwas gemein haben.

Es mag sein, daß sich die Reaktion zwischen dem symmetrischen Keton und dem Benzaldehyd verhindern läßt, wenn man mildere Bedingungen für die Kondensation wählt. Auch ohne Versuche darüber angestellt zu haben, halten wir dies auf Grund der Untersuchungen von Wallach über die Kondensationsfähigkeit verschiedener Ketone und Aldehyde für sehr wahrscheinlich. Damit würde aber für die Reindarstellung des gewünschten Ketons nach der Hallerschen Methode nichts gewonnen sein, denn es würde auch die Bildung der Benzalverbindung des asymmetrischen Dimethyl-Derivates entsprechend vermindert werden. Da aber selbst unter den von uns absichtlich gewählten kräftigen Bedingungen nach zweimaliger Kondensation noch unangegriffenes 1.1-Dimethyl-cyclohexanon vorhanden war, wird man offenbar unter milderen Bedingungen es erst recht nicht wegschaffen können. Theoretisch bleibt natürlich die Möglichkeit bestehen, daß es ein Kondensationsmittel, etwa Salzsäure, gibt, unter dessen Einfluß nur das asymmetrische Derivat, und zwar genügend glatt, mit Benzaldehyd reagiert, doch könnten darüber nur systematische Versuche entscheiden.

Mit der Feststellung, daß auf dem von Haller eingeschlagenen Wege kein reines 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-2 zu erhalten ist, werden leider die Zweifel an der Reinheit gewisser Hallerscher Präparate, die bereits früher bestanden, sehr verstärkt. Wenn seine Reinigungsmethode schon in diesem einfachen Fall, wo die Verhältnisse günstig

zu liegen schienen, versagt, so muß man nun wohl als sicher annehmen, daß die zahlreichen hydroaromatischen Polyalkyl-ketone, die dieser Autor in den letzten Jahren beschrieben hat, samt den von ihnen abgeleiteten Verbindungen zum großen Teil Gemische gewesen sind. Denn in den meisten Fällen sind außer der hier gänzlich unzulänglichen fraktionierten Destillation überhaupt keine Mittel zur Reinigung dieser Substanzen angewandt worden; auch sind die einzelnen — öligen — Produkte in der Regel nur wenig charakterisiert. Eine Nachprüfung würde vermutlich ergeben, daß durch direkte Alkylierung der cyclischen Stammketone im wesentlichen nur die Endprodukte, die bei der erschöpfenden Alkylierung entstehen, in reinem Zustande gewonnen werden können.

Reines 1,3-Dimethyl-cyclohexanon haben wir schließlich nach einer von Kötze und Schaeffer¹⁾ angegebenen Methode aus 1-Methyl-cyclohexanon-2 über dessen Oxymethylenverbindung gewonnen:



1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon-2.

Bei der Darstellung des Oxymethylenderivates durch Eintragen von fein zerschnittenem Natrium in ein Gemisch von Methylcyclohexanon und Ameisensäurem Amyl erhielten Kötze und J. Meyer nur wenig befriedigende Ausbeuten. Wir fanden, daß die Umsetzung wesentlich glatter verläuft, wenn man sich genau an die vortreffliche Vorschrift hält, die Claisen²⁾ für die Bereitung des Oxymethylen-camphers gegeben hat.

Zu 10.4 g Natrium, die in Drahtform in 16 ccm absolutem Äther gepreßt waren, gab man zunächst 50 g Methyl-cyclohexanon in 250 ccm Äther und fügte dann im Laufe von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden unter starker Kühlung 60 g Amylformiat, das zuvor 2 Stunden mit geglühter Pottasche geschüttelt worden war. Das Gemisch blieb über Nacht stehen und wurde dann mit 335 ccm Eiswasser versetzt und mit 30-proz. Essigsäure angesäuert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 35 g Oxymethylen-Verbindung, die unter 10 mm Druck bei 80—83° überging. Die Ausbeute entspricht 53% der Theorie, was bei dieser Art von Reaktion als genügend angesehen werden darf.

¹⁾ B. 45, 1954 [1912]; J. pr. [2] 88, 622 [1913].

²⁾ A. 281, 331 [1894].

Für die Bestimmung der Konstanten wurde die Substanz nochmals im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 79.2–79.4° unter 10 mm Druck siedete.

$d_4^{15.55} = 1.0555$; daraus $d_4^{15.4} = 1.0556$. — $d_4^{20} = 1.051$. — $n_D = 1.50149$, $n_D = 1.50664$, $n_B = 1.52123$ bei 15.4°. — $n_D^{20} = 1.5046$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}O'O''$	37.81	38.01	0.67
Gef.	39.13	39.47	1.30
EM	+ 1.32	+ 1.46	+ 0.63
ES	+ 0.94	+ 1.04	+ 94 %

Die starken, optischen Exaltationen sind nicht befremdend, sondern waren vorauszusehen, da im Molekül der Verbindung die spektrochemisch sehr wirksame Atomgruppe $O:C:C:C:O:::$ mit einer »gehäuften« Konjugation vorkommt¹⁾.

1,3-Dimethyl-cyclohexanon-2.

Die Reduktion des Oxymethylderivates zum zweifach methylierten Keton wurde nach der Vorschrift von Kötze und Schaeffer durchgeführt; jedoch wurde nur halb so viel Palladium verwendet. Die Reaktion ging langsam vor sich, denn bei der Verarbeitung von 10 g Substanz war die Wasserstoffaufnahme erst nach 18 Stunden beendet; ein zweiter, mit 20 g Substanz angestellter Versuch dauerte 40 Stunden. Das mit Wasserdampf übergetriebene und in ätherischer Lösung über Chlorcalcium getrocknete, rohe Keton siedete zwischen 170° und 185° und enthielt noch ungesättigte Bestandteile. Auch das von Kötze und Schaeffer erhaltene Präparat scheint nicht einheitlich gewesen zu sein, da es innerhalb von 10° überging²⁾, doch geben die Autoren nichts weiteres über die Eigenschaften ihres Produktes an. Zur Reinigung behandelten wir das rohe Keton mit eiskalter, 2-prozentiger Permanganatlösung. Es wurden im ersten Versuch 25–30 ccm, im zweiten etwa 50 ccm verbraucht, bis die rote Farbe bestehen blieb; die Menge der ungesättigten Verunreinigungen war also nur gering. Nunmehr ging das wieder isolierte und getrocknete Keton bei 175–178° — Hauptmenge 176–177° — unter 745 mm

¹⁾ Vergl. Auwers, *B.* **44**, 5514 [1911].

²⁾ Der Siedepunkt ist *J. pr.* [2] **88**, 623 versehentlich zu 160–170°, statt 60–70°, — unter 12 mm — angegeben.

Druck über und wurde darauf vor der Bestimmung der Konstanten nochmals im Vakuum destilliert.

Die Menge des schließlich aus 30 g Oxymethylenverbindung oder 50 g Methyl-cyclohexanon erhaltenen reinen Ketons betrug 8 g. Vielleicht läßt sich die Ausbeute bei der Reduktion noch steigern, aber auch ohne dies kann man sie als leidlich bezeichnen, und dieser Weg dürfte sich bis auf weiteres am meisten empfehlen, wenn man etwas größere Mengen des Ketons vollkommen rein darstellen will.

Konstanten des 1.3-Dimethyl-cyclohexanons-2.

$\text{Sdp}_{10} = 53.6-55.3^\circ$. — $d_4^{12.0} = 0.9203$; daraus $d_4^{11.85} = 0.9204$. — $d_4^{20} = 0.914$. — $n_D = 1.44976$, $n_D = 1.45189$, $n_\beta = 1.45811$, $n_\gamma = 1.46252$ bei 11.85° . — $n_D^{20} = 1.4482$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O$. . .	36.79	36.95	0.58	0.93
Gef.	36.80	36.96	0.59	0.90
EM	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01	— 0.03
EΣ.	+ 0.01	+ 0.01	+ 2 %	— 3 %

Diese Daten stimmen befriedigend mit Wallachs¹⁾ Beobachtungen: $d_{20}^{20} = 0.9140$; daraus $d_4^{20} = 0.912$ und $n_D^{20} = 1.4476$ überein.

Den Schmelzpunkt des Semicarbazons beobachtete Wallach bei $176-177^\circ$, während unser Präparat nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei $196-197^\circ$ schmolz, in Übereinstimmung mit den Angaben von Kipping und von Kötze, die 196° als Schmelzpunkt fanden. Vermutlich bestand das Wallachsche Präparat aus einem Gemisch stereoisomerer Semicarbazone, denn nach Zelinsky²⁾ gibt es zwei derartige Körper, die bei $183-184^\circ$ und $197-198^\circ$ schmelzen und zu den beiden räumlich verschiedenen Formen des Ketons gehören.

1.2.3-Trimethyl-cyclohexen-1.

6 g Dimethyl-cyclohexanon, 11.3 g Jodmethyl und 1.8 g Magnesium wurden in üblicher Weise zur Umsetzung gebracht. Da das entstandene Carbinol flüssig war, wurde es nicht weiter gereinigt, sondern sofort mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht wasserfreier Oxalsäure im Ölbad langsam auf $140-150^\circ$ erhitzt. Der entstehende Kohlenwasserstoff verflüchtigte sich schon bei erheblich niedrigerer Tem-

¹⁾ A. 397, 201 [1913].

²⁾ B. 30, 1543 [1897].

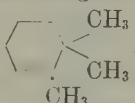
peratur mit den übergehenden Wasserdämpfen, wurde abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und vorsichtig destilliert. Die gesamte Menge, etwa 2 ccm, ging unter 749 mm Druck zwischen 149.6° und 150.0° über.

Der Körper ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, mildem Geruch.

$d_4^{11.75} = 0.8347$. — $d_4^{20} = 0.828$. — $n_D = 1.46015$, $n_D = 1.46296$, $n_B = 1.47021$, $n_g = 1.47603$ bei 11.75°. — $n_D^{20} = 1.4593$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{16} $\equiv$. . .	40.88	41.09	0.73	1.17
Gef.	40.74	40.96	0.77	1.21
EM	— 0.14	— 0.13	+ 0.04	+ 0.04
EΣ	— 0.11	— 0.10	+ 5 %	+ 3 %

An anderer Stelle wird gezeigt werden, daß die Konstanten dieses Körpers sich wenig von denen des isomeren 1.1.2-Trimethyl-

cyclohexens-2, , unterscheiden, was gut zu dem ähn-

lichen Bau der beiden Verbindungen stimmt. Auch die kleine Depression des Brechungsvermögens entspricht einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit, die gleichfalls demnächst besprochen werden soll.

Da uns nur eine geringe Menge des Kohlenwasserstoffes zur Verfügung stand, sahen wir von einer Verbrennung ab und stellten statt dessen zur näheren Charakterisierung sein Nitrosochlorid dar. Als man nach der bekannten Wallachschen Methode die Substanz mit Äthylnitrit in Eisessig löste und dazu unter guter Kühlung langsam konzentrierte Salzsäure tropfen ließ, schied sich alsbald ein tiefblaues Öl ab, das auch bei längerem Verweilen in der Kältemischung nicht fest wurde. Man trieb es daher zur Reinigung mit Wasserdampf über, mit dem es äußerst leicht flüchtig war. Dem mit Soda neutralisierten Destillat entzog man die Substanz mit Äther, trocknete die Lösung über geglühtem Natriumsulfat und verdunstete den Äther bei Zimmertemperatur. Das hinterbliebene, leicht bewegliche, blaue Öl wurde im Exsiccator über Chlorcalcium und Ätzkali getrocknet und dann analysiert.

0.1760 g Sbst.: 11.0 ccm N (15°, 748 mm).

$C_9H_{16}ONCl$. Ber. N 7.4. Gef. N 7.2.

Auch das 1.2-Dimethyl-cyclohexen-1, das seinem Bau nach ein niedrigeres Homologe unseres Kohlenwasserstoffes ist, bildet, wie Wallach¹⁾ fand, ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, blaues Nitroschlorid, jedoch verwandelt sich dieses nach einiger Zeit in eine feste, farblose Modifikation, was wir bei unserem Nitroschlorid vorläufig noch nicht beobachtet haben. Allerdings gingen bei der Wasserdampf-Destillation zum Schluß einige weiße Kryställchen über, doch konnte wegen der sehr geringen Menge nicht festgestellt werden, ob sie zu dem blauen Öl in näherer Beziehung standen.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ A. 396, 280 [1913].

